



**Isopotentielles de cristaux cubiques simples.
Applications à la conduction ionique et à la
transformation allotropique $II \leftrightarrow I$ d'halogénures
d'ammonium**

Michel Adamowicz

► **To cite this version:**

Michel Adamowicz. Isopotentielles de cristaux cubiques simples. Applications à la conduction ionique et à la transformation allotropique $II \leftrightarrow I$ d'halogénures d'ammonium. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1975. Français. NNT : . tel-00880442

HAL Id: tel-00880442

<https://theses.hal.science/tel-00880442>

Submitted on 6 Nov 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR

par

Michel A D A M O W I C Z

Ingénieur Civil des Mines

ISOPOTENTIELLES DE CRISTAUX CUBIQUES SIMPLES

APPLICATIONS A LA CONDUCTION IONIQUE ET A LA TRANSFORMATION ALLOTROPIQUE $II \rightleftharpoons I$

D'HALOGENURES D'AMMONIUM

Soutenue le 18 juillet 1975 devant la Commission d'Examen

MM. J. BESSON

Président

L. BONNETAIN

M. KLEITZ

M. SOUSTELLE

R. LALAUZE

} *Examineurs*

N° d'ordre

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR

par

Michel A D A M O W I C Z

Ingénieur Civil des Mines

ISOPOTENTIELLES DE CRISTAUX CUBIQUES SIMPLES

APPLICATIONS A LA CONDUCTION IONIQUE ET A LA TRANSFORMATION ALLOTROPIQUE II \rightleftharpoons I

D'HALOGENURES D'AMMONIUM

Soutenue le 18 juillet 1975 devant la Commission d'Examen

MM. J. BESSON

Président

L. BONNETAIN

M. KLEITZ

M. SOUSTELLE

R. LALAUZE

} *Examineurs*

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Président : M. Louis NEEL
Vice-Présidents : MM. Jean BENOIT
Lucien BONNETAIN

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. BENOIT Jean	Radioélectricité
BESSON Jean	Electrochimie
BLOCH Daniel	Physique du solide
BONNETAIN Lucien	Chimie Minérale
BONNIER Etienne	Electrochimie et Electrometallurgie
BRISSENEAU Pierre	Physique du solide
BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
COUMES André	Radioélectricité
FELICI Noël	Electrostatique
LESPINARD Georges	Mécanique
MOREAU René	Mécanique
PARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique
PAUTHENET René	Physique du solide
PERRET René	Servomécanisme
POLOUJADOFF Michel	Electrotechnique
SILBER Robert	Mécanique des Fluides

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. RABINS Michaël	Automatique
ROUXEL Roland	Automatique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. BLIMAN Samuel	Electronique
COHEN Joseph	Electrotechnique
DURAND Francis	Métallurgie
FOULARD Claude	Automatique
LANCIA Roland	Electronique
VEILLON Gérard	Informatique fondamentale et appliquée
ZADWORNÝ François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES

MM. BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
BOUVARD Maurice	Génie mécanique
CHARTIER Germain	Electronique
GUYOT Pierre	Chimie Minérale
IVANES Marcel	Electrotechnique
JOUBERT Jean-Claude	Physique du solide
LACOURME Jean-Louis	Géophysique
MORET Roger	Electrotechnique Nucléaire
ROBERT François	Analyse numérique
SABONNADIÈRE Jean-Claude	Informatique fondamentale et appliquée
Mme SAUCIER Gabrièle	Informatique fondamentale et appliquée

CHARGE DE FONCTIONS DE MAITRE DE CONFERENCES

MM. ANCEAU François	Mathématiques Appliquées
PIERRARD Jean-Marie	Hydraulique

CHERCHEURS DU C.N.R.S.

M. FRUCHART Robert

Directeur de recherche

M. ANSARA Ibrahim

Maître de recherche

M. DRIOLE Jean

Maître de recherche

M. MATHIEU Jean-Claude

Maître de recherche

M. MUNIER Jacques

Maître de recherche

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

M. Michel SOUTIF : Président
M. Gabriel CAU : Vice-président

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L' U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BEZES Henri	Pathologie chirurgicale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologique
	CALAS François	Anatomie
	CARLIER Georges	Biologie végétale
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Clinique Oto-Rhino-Laryngologique
	CHATEAU Robert	Thérapeutique (Neurologie)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DELORMAS Pierre	Pneumo-Physiologie
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphillographie
	FAU René	Clinique neurologique

MM.	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	JANIN Bernard	Géographie
	KAHANE André	Physique générale
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Mlle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Sémiologie médicale
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MICOUD Max	Clinique maladies Infectieuses
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	MULLER Jean Michel	Thérapeutique (néphrologie)
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	RINALDI Renaud	Physique
	DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-chirurgie
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLANT François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCOZ Jean	Physique nucléaire théorique
	ZISMAN Michel	Mathématiques pures

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	BALMSKI Michel	Mathématiques appliquées
	COPPENS Philip	Physique
	CORCOS Gilles	Mécanique

MM. CRABBE Pierre
DUTTON Guy
GILLESPIE John
SAMPSON Joseph

CERMO
CERMAV
I.S.N.
Mathématiques pures

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	BELOIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BILLET Jean	Géographie
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BRUGEL Lucien	Energétique
	CONTE René	Physique
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GAUTRON René	Chimie
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Méd. Préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	JOLY Jean-René	Mathématiques pures
	JULLIEN Pierre	Mathématiques appliquées
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	KUHN Gérard	Physique
	LOISEAUX Jean	Physique nucléaire
	LUU-DUC-Cuong	Chimie Organique
	MAYNARD Roger	Physique du solide
	PELMONT Jean	Biochimie
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
Mlle	PIERY Yvette	Physiologie animale
MM.	RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	RICHARD Lucien	Biologie végétale
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM.	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	VIALON Pierre	Géologie
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	ARMAND Gilbert	Géographie
	ARMAND Yves	Chimie
	BARGE Michel	Neurochirurgie
	BARJOLLE Michel	M.I.A.G.
	BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme	BERIEL Hélène	Pharmacodynamique

MM.	BOST Michel	Pédiatrie
	BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHARDON Michel	Géographie
	CHERADAME Hervé	Chimie papetière
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CORDONNIER Daniel	Néphrologie
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYROT Michel	Physique du solide
	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
	DENIS Bernard	Cardiologie
	DOUCE Roland	Physiologie végétale
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Gilbert	Urologie
	FAURE Jacques	Médecine légale
	FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
	GAUTIER Robert	Chirurgie générale
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROS Yves	Physique (stag.)
	GUITTON Jacques	Chimie
	HICTER Pierre	Chimie
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	KOLODIE Lucien	Hématologie
	KRAKOWIAK Sacha	Mathématiques appliquées
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LEROY Philippe	Mathématiques
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MALLION Jean Michel	Médecine du travail
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
Mme	MINIER Colette	Physique
MM.	NEGRE Robert	Mécanique
	NEMOZ Alain	Thermodynamique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIER Guy	Géophysique
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
	RACHAIL Michel	Médecine Interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RAMBAUD Pierre	Pédiatrie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Bactériologie
MM.	ROBERT Jean Bernard	Chimie-Physique
	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean Claude	Chimie Générale
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VROUSOS Constantin	Radiologie

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	COLE Antony	Sciences nucléaires
	FARELL César	Mécanique
	MOORSANI Kishin	Physique

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

M.	ROCHAT Jacques	Hygiène et hydrologie
----	----------------	-----------------------

Fait à Saint Martin d'Hères, AVRIL 1975

A ma femme

A mes enfants

A ma mère

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Cinétique Hétérogène du Département de Chimie de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Je voudrais rendre un hommage particulier à Monsieur le Professeur J. GILBERT aujourd'hui disparu. Qu'il me soit permis d'exprimer ma profonde reconnaissance pour la sollicitude et les conseils éclairés qu'il a su me prodiguer tout au long de mes recherches.

Que Messieurs les Ingénieurs Généraux L. NELTNER et L. VIELLEDENT, Directeurs successifs de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, veuillent bien accepter l'expression de ma gratitude pour m'avoir apporté les moyens matériels nécessaires à ce travail.

Je remercie très vivement Monsieur le Professeur SOUSTELLE sous la direction duquel j'ai effectué ce travail. Il a su me dispenser avec efficacité ses précieux enseignements qui ont constamment guidé mes présentes recherches.

Que Monsieur le Professeur J. BESSON, qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury, que Monsieur le Professeur L. BONNETAIN, Directeur de l'ENSEE de Grenoble et Monsieur M. KLEITZ, Chargé de Recherches, qui ont accepté d'en être membre, trouvent ici l'expression de mes remerciements.

Qu'il me soit permis d'exprimer le plaisir que j'ai eu de travailler en collaboration avec mes camarades de laboratoire en particulier avec Monsieur R. LALAUZE, Maître de Recherches, que je remercie de bien vouloir accepter de faire partie de mon jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur F. LANCELOT pour l'aide de ses intéressantes discussions sur ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE 1. POTENTIEL ELECTROSTATIQUE EN UN NOEUD D'UN RESEAU CUBIQUE PARFAIT.

I - Bibliographie

I-1. Les méthodes à distributions de charge continues

I-1-1. La méthode de MADELUNG

I-1-2. La méthode de FOURIER

I-1-3. La méthode de BERTAUT

I-1-4. Conclusion et critiques de ces méthodes.

I-2. Les méthodes directes

I-2-1. La méthode d'EVJEN

I-2-2. Application de la méthode d'EVJEN aux cristaux du type CsCl.

II - Calcul de la constante de MADELUNG d'un réseau du type CsCl par un nouvel algorithme de coordination

II-1. Essai d'un groupement dipolaire

II-2. Construction d'un motif dont la contribution au potentiel électrostatique soit un infiniment petit d'ordre plus élevé. Cas des structures type CsCl.

II-3. Justification de l'algorithme de coordination. Ordre de convergence.

II-4. Pratique du calcul.

II-5. Discussion et résultats.

III - Généralisation de l'algorithme de coordination

III-1. Définition de la constante de MADELUNG d'un composé hétéropolaire A_xB_y

III-2. Extension de l'algorithme de coordination

III-3. Application à quelques structures cubiques complexes :

- application à la fluorite
- application à la blende
- application à la cuprite.

IV - Conclusion

Annexe I. Calcul des sommes $\sum_{m=1}^8 R_m^P$

Annexe II. Développement du groupement de coordination suivant les puissances croissantes de $1/\rho(I,J,K)$.

CHAPITRE II. ETUDE DE L'ENERGIE DE COHESION ET DE LA CONFIGURATION DYNAMIQUE DES SOLIDES IONIQUES DU TYPE CsCl et NaCl - *Calcul de l'écart quadratique moyen de vibration des ions et comparaison aux mesures expérimentales effectuées aux rayons X.*

I - Bibliographie

II - L'énergie de cohésion d'un cristal du type CsCl - Stabilité

III - Courbes équipotentiellles, validité de l'approximation harmonique

IV - Mesure expérimentale de l'écart quadratique moyen de vibration aux rayons X

V - Conclusion

Annexe . Facteurs de diffusion des ions Cs^+ et NH_4^+ .

CHAPITRE III. CRISTAL IMPARFAIT : PRESENCE DE DEFANTS DE SCHOTTKY

I - Bibliographie

II - La théorie de MOTT et LITTLETON

III - Calcul de la configuration ionique autour des lacunes pour les cristaux du type CsCl

IV - Calcul de l'énergie de formation des défauts de SCHOTTKY

V - Conclusion

CHAPITRE IV. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE CONDUCTIMETRIQUE UTILISE

I - Diverses techniques utilisées - Bibliographie

I-1. Les méthodes à courant continu

I-1-1. Les méthodes intensité-potentiel.

I-1-2. Les méthodes de pont à courant continu.

I-2. Les méthodes à courant alternatif

I-2-1. Les méthodes de pont à courant alternatif

I-2-2. Autres méthodes particulières

I-3. Autres méthodes de mesure

I-4. Conclusion

II - Dispositifs expérimentaux de mesure de conductance

II-1. Appareillage utilisé en courant alternatif

II-2. Appareillage utilisé en courant continu

III - La chambre d'expérimentation

III-1. Eprouvette de mesure

III-2. La cellule de mesure

IV - L'appareil de mise en température et régulation

V - Autre appareillage analysé : analyse thermomécanique

CHAPITRE V. ETUDE THERMOCONDUCTIMETRIQUE : RÔLE DU TRANSFERT PROTONIQUE DANS LES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES ET ELECTRIQUES DE NH_4BR ET NH_4Cl .

I - Introduction : modes de conduction des chlorure et bromure d'ammonium

II - Décomposition interne des sels d'ammonium par transfert protonique

III - Chemin énergétique suivi par le proton au cours d'une réaction de transfert

IV - Interprétation de la conduction des bromure et chlorure d'ammonium

V - Etude expérimentale de la conduction

VI - Etude de l'influence de la température sur les spectres infrarouges des chlorure et bromure d'ammonium

VII - Conclusion

CHAPITRE VI. ETUDE THERMODILATOMETRIQUE DES TRANSFORMATIONS ALLOTROPIQUES

II § I.

- I - Introduction bibliographique
- II - Théorie d'EROFEEV
- III - Etude de la germination
- IV - Etude de la cinétique de croissance
- V - Cinétique de transformation allotropique
- VI - Etude thermodilatométrique des transformations allotropiques du chlorure et bromure d'ammonium
- VII - Conclusion

CONCLUSION GENERALE

INTRODUCTION

Les solides ioniques sont des composés dont la structure cristalline est généralement bien connue. La répétition d'un motif simple parallèlement à un groupe de trois vecteurs de translation suffit à la construction du réseau. Pourtant, il a fallu considérablement sophistiquer ce modèle pour calculer avec succès l'énergie de cohésion de simples cristaux cubiques faces centrées, comme le réseau de chlorure de sodium. Bien qu'apparemment moins compliqués, les cristaux de structure de type du chlorure de césium ont été, en revanche, beaucoup moins étudiés. Il s'en suit une certaine méconnaissance du potentiel intercristallin de ces cristaux ce qui interdit corrélativement une bonne compréhension des phénomènes inhérents à la structure cristalline.

N'ayant trouvé aucune théorie satisfaisante permettant d'atteindre le potentiel d'un solide ionique de structure cubique simple, nous présentons dans la première partie de nos travaux une étude sur la détermination des énergies potentielles des réseaux cubiques simples.

Le premier chapitre présente une méthode de calcul direct de la constante de MADELUNG d'un réseau du type du chlorure de césium.

Le deuxième chapitre applique l'algorithme trouvé à la détermination des isopotentielles autour des ions constitutifs des réseaux de structures cubique simple et cubique faces centrées. L'observation cristallographique aux rayons X complète l'étude en permettant de voir dans quelle mesure l'approximation de l'oscillateur harmonique, si souvent employée dans de nombreuses théories, est valable.

Enfin dans le chapitre troisième nous avons appliqué les résultats précédents à la détermination à l'énergie de formation des défauts de SCHOTTKY.

Notre étude est particulièrement centrée sur les chlorure et bromure d'ammonium. Ces deux composés présentent en particulier les deux propriétés suivantes :

- Ils subissent une transformation allotropique facilement observable à une température inférieure à 200° C ;
- ils ont une conductivité électrique beaucoup plus forte que ne le laisse prévoir la présence de défauts SCHOTTKY au sein de la phase cristalline.

Or, il est indéniable que ces deux phénomènes sont liés au potentiel intercrystallin. Dans la transformation allotropique, une configuration ionique de structure cubique simple doit franchir une barrière de potentiel pour prendre la configuration d'une structure cubique faces centrées. En outre, la conduction ionique résulte du déplacement de porteurs de charge perturbant ainsi les interactions entre les divers ions restés en leur site.

Dans la deuxième partie de notre travail, la conduction électrique et les transformations allotropiques sont étudiées expérimentalement et interprétées sous l'angle des énergies d'interactions entre les divers ions mis en jeu.

Le chapitre IV donne une description détaillée du dispositif thermconductimétrique utilisé.

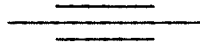
Le chapitre V étudie la conduction des sels d'ammonium.

Dans le chapitre VI sont étudiées les transformations allotropiques des chlorure et bromure d'ammonium. Les sels passent d'une structure cubique simple à une structure cubique faces centrées.

CHAPITRE I

POTENTIEL ELECTROSTATIQUE

EN UN NOEUD D'UN RESEAU CUBIQUE PARFAIT.



Le nuage électronique d'un ion se caractérise par une densité électrique ne s'annulant en toute rigueur qu'à l'infini. Ce nuage ne présente une symétrie sphérique que dans le cas où il s'agit d'un ion monoatomique dont toutes les sous-couches sont saturées (théorème d'UNSÖLD). Enfin ce nuage peut se déformer sous l'action des champs électriques. Nous nous bornerons néanmoins à considérer un cristal hétéropolaire comme un ensemble ordonné d'ions sphériques, de diamètres finis, ne donnant lieu à aucune interpénétration et porteurs chacun d'une charge bien déterminée. Leur comportement électrostatique est alors identique à celui d'un réseau de charges ponctuelles dont les interactions mutuelles définissent, en tout point, un potentiel coulombien périodique. Ainsi ce potentiel en un point d'un réseau ionique occupé par une charge et pris comme origine s'écrit :

$$\phi(0,0,0) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_M \frac{q(M)}{r(M)}$$

$q(M)$ est la charge ponctuelle de l'ion situé en M à la distance $r(M)$ de l'origine. Dans le cas d'un composé hétéropolaire du type AB, les électrovalences sont z (négative ou positive) et les charges ioniques ze . Toutes les distances $r(M)$ sont des multiples d'une distance caractéristique de la maille : a . L'expression précédente s'écrit donc :

$$\phi(0,0,0) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 a} \sum_{i,j,k} \frac{z(i,j,k)}{\rho(i,j,k)}$$

$\rho(i,j,k)$ est la distance de l'origine à l'ion de coordonnées (i,j,k) en prenant la maille cubique élémentaire du cristal comme **trièdre** de référence.

On sait que la somme $\alpha_M = \sum_{i,j,k} \frac{z(i,j,k)}{\rho(i,j,k)}$ ne dépend que de la structure du cristal ; c'est la série de MADELUNG, rapportée à la distance caractéristique a choisie, du type de réseau considéré.

Cette série, à termes de signes quelconques, est semi-convergente. Le mode de convergence et même la valeur de la somme dépendent de l'ordre des termes et de leur groupement éventuel ; il est évident que le problème physique n'admet comme solution que celle donnée par la valeur expérimentale de l'énergie réticulaire généralement déduite du cycle de Born Haber. Une méthode de calcul de la valeur de la constante de MADELUNG ne peut être justifiée que par des arguments sinon mathématiques du moins physiques. Pour calculer cette somme, le problème

consiste à trouver des transformations et des groupements des différents termes de manière à obtenir une série rapidement convergente en conservant si possible les propriétés effectives du réseau considéré.

I - BIBLIOGRAPHIE

Différentes méthodes ont été proposées pour calculer la constante de MADELUNG. Il est possible d'y discerner deux grands groupes de résolution : les uns remplacent les ions par des distributions de charge continues, les autres gardent le caractère discret des charges ponctuelles pour aboutir à la valeur de la somme de MADELUNG par des méthodes directes.

I - 1. LES METHODES A DISTRIBUTIONS DE CHARGE CONTINUES

I-1-1. La méthode de MADELUNG

MADELUNG (1) groupe les charges ponctuelles par rangées. Le potentiel, en un point (x,y), d'une rangée électriquement neutre de charges de signes alternés, espacées d'une distance a, peut prendre la forme :

$$V(x,y) = \sum_{l=0}^{\infty} f_l(y) \cos \frac{2\pi l x}{a}$$

l'origine est sur la droite, x est compté parallèlement à cette droite et y perpendiculairement. Le potentiel V satisfaisant à l'équation de LAPLACE, il a pu déterminer les coefficients $f_l(y)$ qu'il écrit sous la forme :

$$f_l(y) = C_l K_0 \left(\frac{2\pi l y}{a} \right)$$

K_0 est la fonction de Hankel dont les valeurs ont été tabulées. La série étant rapidement convergente, peu de termes suffisent à atteindre une bonne précision. En étendant cette méthode, il en déduit l'expression du potentiel créé par un plan neutre de charges. Ainsi la décomposition d'un réseau du type NaCl en rangées et plans neutres permet d'obtenir le potentiel du cristal entier.

I-1-2. La méthode de FOURIER

Un groupe de méthodes plus rapides (2-3) utilise les propriétés de la fonction de DIRAC et de sa transformée de FOURIER. Le calcul est conduit, généralement en trois étapes :

La somme triple de MADELUNG, α_M , est tout d'abord remplacée par une intégrale de volume en employant une distribution continue de charges ; cette dernière est représentée par une somme de fonctions de DIRAC multipliée par l'inverse de la distance à l'origine où le potentiel électrostatique est calculé. Ensuite la plupart des méthodes reviennent à assurer la convergence de cette intégrale par l'introduction d'une fonction convenablement choisie. Ainsi DE WETTE et NIJBOER utilisent la fonction complémentaire de la fonction erreur erfc. Après application de la formule de PARSEVAL aux transformées de FOURIER des divers produits de fonctions en présence, la somme est finalement effectuée à l'aide du réseau réciproque.

I-1-3. La méthode de BERTAUT

Au lieu d'utiliser des fonctions de DIRAC, BERTAUT (4-5) emploie des fonctions sphérosymétriques, $\sigma(\vec{p} - \vec{p}_\lambda)$, normées ne se recouvrant pas mutuellement. Dans ce cas, la densité $\omega(\vec{p})$ d'une distribution de charges ponctuelles $q(i,j,k)$ placées aux points $\vec{p}(i,j,k)$ (en abrégé \vec{p}_λ) est la somme des facteurs sphérosymétriques, soit :

$$\omega(\vec{p}) = \sum_{\lambda} q_{\lambda} \sigma(\vec{p} - \vec{p}_{\lambda})$$

Il définit en outre une énergie W_t totale du réseau à partir de la fonction de PATTERSON.

$$P(\vec{U}) = \int \omega(\vec{p}) \times \omega(\vec{p} + \vec{U}) dv \vec{U}$$

$$\text{soit } W_t = 1/2 \int \frac{P(\vec{U})}{(\vec{U})} dv(\vec{U}) = W_i + W_s$$

ce qui revient à écrire :

$$W_t = \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum \frac{q_i^2}{r_i}$$

W_i et W_s étant respectivement les énergies électrostatique et propre du réseau. En introduisant la transformée de FOURIER $\phi(k)$ de la fonction sphérosymétrique et le facteur de structure $F(h)$ il aboutit à l'expression suivante :

$$W_i = \frac{1}{2\pi V} \sum_{\lambda} \frac{\phi^2(\vec{h}_t) F^2(\vec{h}_t)}{h_t^2} - 1/2 \sum_{\lambda} q_{\lambda}^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^2(h) dh$$

L'énergie électrostatique d'interaction W_i est la somme de deux termes, le premier dépend de la structure, le deuxième en est indépendant. Le mode de convergence varie avec la fonction $\phi(\vec{k})$ choisie ; celle-ci doit être normée, intégrable

et avoir un domaine de définition suffisamment petit pour que les facteurs sphé-
rosymétriques ne se recouvrent pas. Différents auteurs ont proposé dans des cal-
culs similaires des expressions de fonctions arbitraires pour augmenter la rapi-
dité de convergence de la série de MADELUNG (6,7,8,9). Ils s'accordent à prendre
des fonctions qui s'annulent lentement aux limites du domaine de définition.

I-1-4. Conclusion et critiques de ces méthodes

La méthode de MADELUNG recherchant directement un développement en
série du potentiel électrostatique est difficilement utilisable pour des struc-
tures autres que du type NaCl. L'obligation de découper le réseau en éléments
neutres et alternés découle du fait que ces conditions imposent la convergence
de la série. Dans le cas du réseau du type CsCl, la convergence et, par consé-
quent, l'existence du développement risquent de ne pas être assurées. De plus,
la détermination des coefficients passe par la tabulation de fonctions enlevant
ainsi de la souplesse au procédé de calcul. Les méthodes transformant le réseau
de charges ponctuelles en distributions de charges continues ont l'avantage de
pouvoir s'appliquer à des structures complexes même métalliques. Cette démarche
fait appel à un modèle de réseau ionique plus proche de la réalité en tenant
compte des nuages électroniques non ponctuels. La prise en considération de
fonctions sphérosymétriques ne se chevauchant pas mutuellement accentue encore
ce rapprochement. Ces méthodes apparaissent d'autant plus commodes pour le
calcul des potentiels de réseau qu'elles donnent des séries ou des intégrales
rapidement convergentes. Elles présentent néanmoins l'inconvénient d'être d'un
emploi difficile si les différents ions ne sont plus en leur site d'équilibre.
En outre, ces méthodes tiennent parfois compte de fonctions fictives qu'il est
malaisé d'interpréter comme dans le cas de celles de DE WETTE et NIJBOER. Dans
le calcul du potentiel de réseau, il est admis que les forces électrostatiques
sont centrales, il est par conséquent équivalent de considérer soit des distri-
butions de charges symétriques soit des charges ponctuelles.

I - 2. LES METHODES DIRECTES

Le calcul direct de la somme de la série présente donc un intérêt si
nous voulons individualiser les contributions anionique et cationique au poten-
tiel électrostatique du réseau. Parmi les auteurs qui ont décrit de telles
méthodes, FRANK (10) a introduit des charges fictives dans la maille pour as-
surer la convergence de la série. Cette façon de procéder, appliquée aux cris-
taux du type NaCl, s'éloigne du modèle réel du réseau ionique. De plus l'auteur
n'a pas donné de critère satisfaisant pour s'assurer de l'unicité de la solution
trouvée. Pour d'autres auteurs (11,12,13), ces calculs directs font ressortir

que le cristal généré par la suite des différents termes de la série triple doit rester électriquement neutre pour donner lieu à une convergence.

I-2-1. La méthode d'EVJEN

EVJEN (14) a employé une méthode qui groupe les ions par cellule élémentaire électriquement neutre. Dans le cas des cristaux du système cubique, la cellule élémentaire est constituée par la maille cubique correspondante. Pour tenir compte du fait que des ions peuvent appartenir à la fois à 2, 4 ou 8 cellules, la charge des ions situés sur un plan, une arête ou un sommet est pondérée par les coefficients 1/2, 1/4, 1/8. EVJEN introduit intuitivement cette pondération pour obtenir une cellule électriquement neutre sans en justifier à priori les répercussions mathématiques sur la convergence de la série de MADELUNG.

Ainsi le potentiel à l'origine a pour expression :

$$\Phi(0,0,0) = \sum_{l,m,n} [\Phi_{l,m,n}(0,0,0)]$$

$\Phi_{l,m,n}(0,0,0)$ est la contribution au potentiel total de la cellule centrée en (l,m,n) . Si \vec{l}_i est un vecteur (figure 1) qui joint le point (l,m,n) au point (I,J,K) , d_i et r étant respectivement les distances à l'origine des points (I,J,K) et (l,m,n) , nous avons :

$$d_i^2 = r^2 + l_i^2 - 2rl_i \cos \theta_i$$

La contribution de la cellule (l,m,n) au potentiel de MADELUNG est

$$\Phi(l,m,n) = 1/4\pi\epsilon_0 \sum_i \frac{l_i}{d_i} = 1/4\pi\epsilon_0 \sum_i \frac{l_i}{r(1 - 2l_i/r \cos \theta_i + l_i^2/r^2)^{1/2}}$$

La somme est faite sur tous les ions i , de charge e_i pondérée, de la maille centrée en (l,m,n) .

$\Phi_{l,m,n}(0,0,0)$ est développable en polynômes de LEGENDRE :

$$\Phi(l,m,n) = \sum_i \sum_{n=0}^{\infty} e_i l_i^n P_n(\cos \theta_i) / r^{n+1} = \sum_{n=0}^{\infty} A_n / r^{n+1}$$

Si le cristal est symétrique par rapport au centre de la cellule, A_{2n+1} est nul.

$$\Phi(0,0,0) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l,m,n} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{A_{2p}}{r^{2p+1}}$$

Il s'en suit que pour que la série de MADELUNG soit absolument convergente il faut que : $A_0 = A_2 = 0$

La somme sur l, m, n se fait par couches cubiques successives comme l'indique le schéma figure 2. Le calcul étant réalisé pour toutes les cellules élémentaires situées dans le volume cubique (a) (représenté en coupe), il est poursuivi en construisant le réseau cellule par cellule sur la surface (b).

Dans le cas du réseau ionique du type NaCl, A_0 , A_2 et A_4 sont nuls, le premier terme de la série de polynômes de Legendre non nul correspond à l'inverse de la septième puissance de la distance à l'origine. La série est donc fortement convergente.

I-2-2. Application de la méthode d'EVJEN aux cristaux du type CsCl

La méthode d'EVJEN est malheureusement en défaut dans son application aux cristaux du type CsCl. Suivant que le point origine de la cellule élémentaire se trouve situé sur un site anionique AI ou un site cationique BI (figure 3), la somme de la série aboutit à deux valeurs SI et SII différentes. Ceci montre entre autre que le critère mathématique de convergence absolue n'entraîne pas la bonne valeur physique de la constante de MADELUNG. Ce paradoxe - comme l'a désigné GURNEY (15) - a fait l'objet de nombreux travaux. Il provient de la génération même du cristal par le calcul. Dans la construction des couches successives de mailles cubiques (en traits forts - figure 3) la surface externe comporte des groupements incomplets (15-16) qui induisent à l'origine un potentiel parasite dépendant de la forme du cristal. ROY (17) l'a montré de la manière suivante : (figure 4). Notant le potentiel à l'origine d'0 à tous les ions sur la surface de demi côté n par $(-1)^n \Delta n$, nous avons pour n grand

$$\Delta n = \frac{6}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j,k} (n^2 + j^2 + k^2)$$

n, J, K sont les coordonnées des ions situés sur ce demi côté n , J et K variant de $-n$ à $+n$. Le nombre de termes dans l'expression de Δn étant proportionnel à n^2 , nous voyons que Δn tend vers l'infini en même temps que n . En outre, pour n supérieur à un nombre arbitrairement grand, la contribution à l'origine de deux surfaces est :

$$\sigma = (-1)^{n+1} [\Delta_{n+1} - \Delta n]$$

σ est ainsi égale au potentiel de double couche constituée par les deux dernières surfaces d'ions de charges opposées équivalentes à deux plans portant une densité de charge superficielle de $1/4$. Un critère de convergence est que ce résidu de potentiel d'0 à la surface tende vers zéro quand n tend vers l'infini, condition à laquelle ne satisfait pas la méthode d'EVJEN.

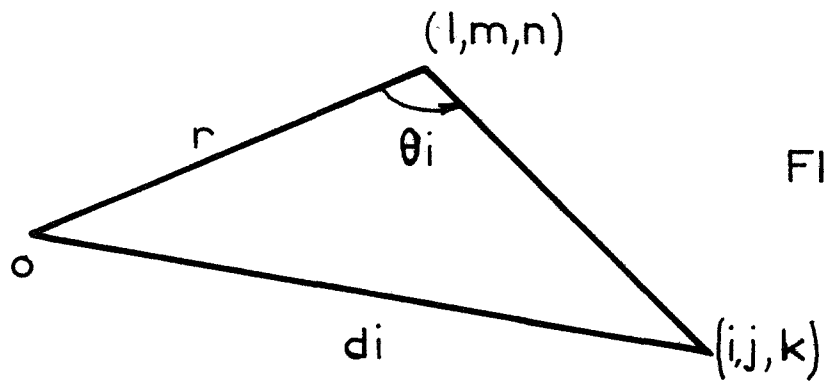


FIGURE 1

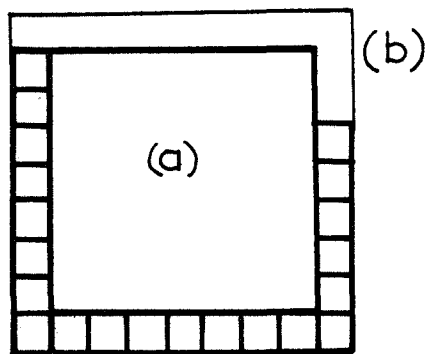


FIGURE 2

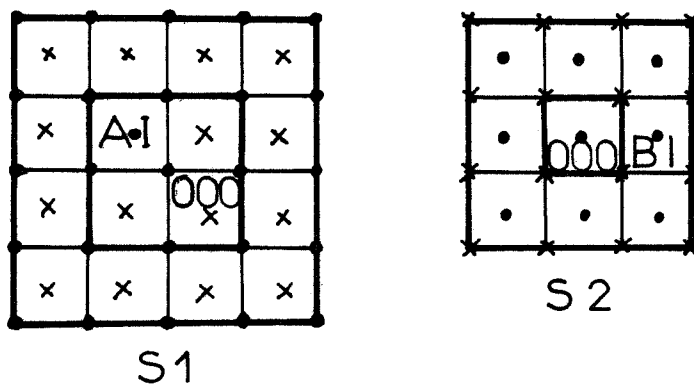


FIGURE 3

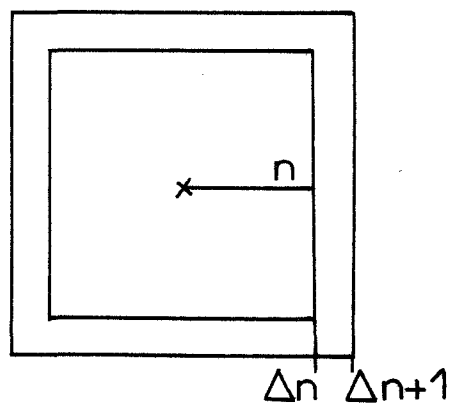


FIGURE 4

ROY évite cet inconvénient dans le cas de CsCl en considérant des mailles élémentaires rhomboédriques électriquement neutres perdant ainsi le bénéfice de la symétrie naturelle et la possibilité d'avoir chaque ion et ses plus proches voisins réunis dans la même cellule.

I - 3. CONCLUSION

Les méthodes remplaçant les charges ponctuelles par des répartitions de charges continues sont complexes et s'éloignent du modèle simple de réseau ionique. Il en résulte en outre des difficultés à interpréter physiquement les différents termes des expressions employées. Parmi les méthodes directes, aucune d'entre elles ne donne un calcul satisfaisant du potentiel électrostatique d'un réseau de structure du type CsCl. Nous proposons, dans ce qui suit, un algorithme relatif à un système d'axes orthonormés ; facilement exploitable par les moyens modernes de calcul et où les individualités de chaque ion sont explicitement conservées.

II - CALCUL DE LA CONSTANCE DE MADELUNG

D'UN RESEAU DU TYPE CsCl PAR UN NOUVEL ALGORITHME DE COORDINATION.

Dans un cristal ionique AB de structure du type CsCl, nous attribuons à chaque ion des coordonnées spatiales I,J,K, les huit voisins correspondants auront les coordonnées suivantes, en prenant comme unité de longueur la moitié de l'arête de la maille :

$$I + \epsilon_I, J + \epsilon_J, K + \epsilon_K \quad \text{avec } \epsilon_I, \epsilon_J, \epsilon_K = \pm 1$$

Ainsi selon que les coordonnées I,J,K sont toutes les trois paires ou impaires, nous nous trouvons sur un site A ou sur un site B.

II - 1. ESSAI D'UN GROUPEMENT DIPOLAIRE

Envisageons d'abord le calcul de la somme de la série de MADELUNG en groupant deux à deux les termes de signes opposés, relatifs à deux ions voisins A et B. La contribution au potentiel $\Phi(0,0,0)$ d'un tel motif est $e/4\pi\epsilon_0 \sigma(A,B)$ avec :

$$\sigma(A,B) = \frac{1}{\rho_A} - \frac{1}{\rho_B}$$

avec $2\rho_A = (I^2 + J^2 + K^2)^{1/2}$

$$2\rho_B = [I^2 + J^2 + K^2 + 3 + 2(\epsilon_I I + \epsilon_J J + \epsilon_K K)]^{1/2}$$

Ainsi
$$\sigma(A,B) = \frac{1}{\rho_A} \left[1 - \frac{1}{\sqrt{1+u}} \right]$$

en posant
$$u = \frac{3}{\rho_A^2} \left(1 + \frac{2}{3} R_m \right) \quad \text{et} \quad R_m = \epsilon_I I + \epsilon_J J + \epsilon_K K$$

l'indice m repère un voisin déterminé ; dans le cas de CsCl, m est compris entre 1 et 8. Si ρ_A est supérieur à 4, u est strictement inférieur à 1, nous pouvons développer $(1+u)^{-1/2}$ suivant les puissances entières de u. Il s'en suit que $\sigma(A,B)$ peut s'écrire :

$$\sigma(A,B) = 1/\rho_A \left[1 - \sum_{p=0}^{\infty} (-1)^p A_p u^p \right] \quad \text{avec} \quad A_p = \frac{2p!}{2^{2p} p!^2}$$

En développant u^p par la formule du binôme nous aboutissons à :

$$\sigma(A.B) = 1/\rho_A \left\{ 1 - \sum_{p=0}^{\infty} (-1)^p A_p \left(\frac{3}{\rho_A^2} \right)^p \sum_{s=0}^p \left(\frac{2}{3} R_m \right)^{p-s} C_p^s \right\}$$

En considérant les premiers termes de l'expression ci-dessus, nous obtenons l'ordre d'infinitude de $\sigma(A.B)$

$$\sigma(A.B) = \frac{R_m}{\frac{3}{\rho_A}} + \frac{3}{2} \rho_A^3 \left[1 - \frac{R_m^2}{\rho_A^2} \right] + \frac{K}{\rho_A^4}$$

R_m étant de l'ordre de ρ_A , $\sigma(A.B)$ est en $1/\rho_A^2$ et la série triple ne peut pas converger dans ces conditions. Le mode de groupement est donc à rejeter.

II - 2. CONSTRUCTION D'UN MOTIF DONT LA CONTRIBUTION AU POTENTIEL ELECTROSTATIQUE SOIT UN INFINIMENT PETIT D'ORDRE PLUS ELEVE. CAS DES STRUCTURES TYPE CsCl.

Pour obtenir la convergence, augmentons l'ordre d'infinitude de la contribution d'un motif. Ceci sera réalisé en supprimant dans l'expression précédente les termes de deuxième ordre. Il suffit pour cela de tenir compte de la coordination de l'ion A qui est entouré de n voisins B ($n = 8$ pour CsCl et $n = 6$ pour NaCl) suivant une symétrie centrale. Il n'y a en effet aucune raison physique d'associer un ion déterminé à un voisin particulier par suite du caractère non dirigé de la liaison hétéropolaire.

Contrairement à la méthode d'EVJEN, le calcul de la constante de MADELUNG devra être effectué en traitant tous les ions A et B de la même manière ; cette façon de procéder correspond aux idées de ROY qui suggère de conserver les propriétés physiques du cristal dans le processus mathématique de calcul. Nous sommes donc conduits à associer à chaque ion (I,J,K) un motif, appelé "groupement de coordination", dont l'expression est :

$$(1) \quad \sigma(A.B_n) (I,J,K) \text{ ou } \sigma(B.A_n) (I,J,K) = \sum_{m=1}^n \frac{1}{2n} (-1)^k \left[\frac{1}{\rho(I,J,K)} - \frac{1}{\rho_m(I,J,K)} \right]$$

$\rho_m(I,J,K)$ désigne la distance à l'origine de tous les voisins de l'ion de coordonnées I,J,K. k correspond soit à $I + J + K$, soit à I, suivant que le réseau est du type NaCl ou du type CsCl.

Il s'en suit que la constante de MADELUNG rapportée à la demie distance entre ions de même signe se calculera par l'expression :

$$M = \sum_{I,J,K} \sigma(A.B_n) (I,J,K) \quad (2)$$

II - 3. JUSTIFICATION DE L'ALGORITHME DE COORDINATION : ORDRE DE CONVERGENCE

Nous allons évaluer l'ordre d'infinitude en $1/\rho$ du groupement de coordination. Nous posons donc :

$$\sigma(A.B_8) (I,J,K) = \sum_{m=1}^8 \frac{1}{16} (-1)^I \left[\frac{1}{\rho(I,J,K)} - \frac{1}{\rho_m(I,J,K)} \right]$$

En développant $1/\rho(I,J,K)$ comme nous l'avons réalisé dans le cas du groupement dipolaire, nous obtenons :

$$\sigma(A.B_8) (I,J,K) = \frac{(-1)^I}{2\rho(I,J,K)} \frac{1}{8} \sum_{m=1}^8 \left\{ \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^{p+1} A_p \left[\frac{3}{\rho^2(I,J,K)} \right]^p \sum_{s=0}^p \left[\left(\frac{2}{3} \right)^{p-s} R_m^{p-s} C_p^s \right] \right\}$$

que nous pouvons encore écrire :

$$\sigma(A.B_8) (I,J,K) = \frac{(-1)^I}{2\rho(I,J,K)} \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^{p+1} A_p \left[\frac{3}{\rho^2(I,J,K)} \right]^p \sum_{s=0}^p \left(\frac{2}{3} \right)^{p-s} \frac{1}{8} \sum_{m=1}^8 (R_m)^{p-s} C_p^s$$

$\sum_{m=1}^8 R_m^{p-s}$ dépend de la symétrie du réseau. Ce terme est nul si $p-s$ est impair ; il est égal à $8I^{p-s}(1+h+h')^* p-s$ si $p-s$ est pair. h et h' sont respectivement égaux aux rapports J/I et K/I , l'astérisque $*$ signifie que les termes du développement considéré ayant au moins une puissance impaire sont annulés (voir l'annexe I).

En posant donc :

$$\sum_{m=1}^8 R_m^{p-s} = 8I^{p-s} (1+h+h')^* p-s$$

quel que soit $p-s$ compte tenu du fait que $(1+h+h')^* 2q+1$ doit être nul, le développement de $\sigma(A.B_8)$ devient :

$$\sigma(A.B_8) (I,J,K) = \frac{(-1)^I}{2\rho(I,J,K)} \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^{p+1} \left[\frac{3}{\rho^2(I,J,K)} \right]^p A_p \sum_{s=0}^p \left(\frac{2}{3} \right)^{p-s} I^{p-s} (1+h+h')^* p-s C_p^s$$

En ordonnant suivant les puissances croissantes de $1/\rho(I,J,K)$ - voir l'annexe II - nous obtenons :

$$\sigma(A.B_8) (I,J,K) = (-1)^I \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_n}{2\rho^{2n+1}(I,J,K)}$$

avec

$$C_n = \sum_{s=0}^n (-1)^{n+s+1} A_{n+s} 3^{n+s} \left(\frac{2}{3} \right)^{2s} \frac{(1+h+h')^* 2s}{(1+h^2+h'^2)^s} C_{n+s}^{n-s}$$

Nous avons dans ce cas :

$$C_1 = 0$$

$$C_2 = \left[7/2 - 35/2 \frac{h^2 + h'^2 + h^2 h'^2}{(1 + h^2 + h'^2)^2} \right]$$

Le groupement de coordination, dont l'expression s'écrit :

$$\sigma(A.B_B) \text{ ou } \sigma(B.A_B) = (-1)^I \frac{C_2}{2\rho^5(I,J,K)} + \frac{K}{\rho^7(I,J,K)}$$

est donc du 5^{ème} ordre par rapport à $1/\rho(I,J,K)$, ce qui assure la convergence.

II - 4. PRATIQUE DU CALCUL

Pratiquement la somme de la série triple (2) est calculée à partir de la suite associée des contributions de surfaces cubiques successives, une face d'un cube est représentée par une valeur de l'indice I, tandis que les deux autres J et K sont inférieures et égales à I. En effectuant ainsi cette somme, nous obtenons finalement une série alternée absolument convergente dont le terme général est inversement proportionnel au cube de la distance. Les figures 5 et 6 montrent la suite des valeurs obtenues après chaque surface cubique ajoutée au cristal dans les cas des structures du type CsCl et NaCl. Dans les deux cas, la suite des valeurs approchées alterne autour de la constante de MADELUNG cherchée. Sur chaque graphe, la courbe en pointillés réunit la suite des valeurs inférieures M_{2p} obtenues sur les surfaces cubiques paires, la courbe continue est la suite des surfaces impaires M_{2p+1} qui tend par valeurs supérieures vers la constante de MADELUNG.

La série obtenue étant alternée, un majorant ϵ_p de l'erreur commise en s'arrêtant au p^{ième} plan sera de l'ordre de grandeur et du sens du 1^{er} terme négligé, soit :

$$\epsilon_p \leq 6 \sum_{J,K}^{p+1} \frac{C_{2\max}}{2\rho^5(p+1,j,k)}$$

$C_2 \max$ désigne la borne supérieure de la valeur absolue du coefficient en $1/\rho^5$ dans le groupement de coordination. Dans le cas de CsCl un majorant de $C_2 \max$ est 7/3. Nous remarquons en outre que le (p+1)^{ième} plan contient $4(p+1)^2$ ions si p est pair et $[2(p+1)+1]^2$ si p est impair. De plus, la distance $\rho(p+1,j,k)$ est minorée par (p+1), distance à l'origine du plan considéré. Ainsi ϵ_p est telle

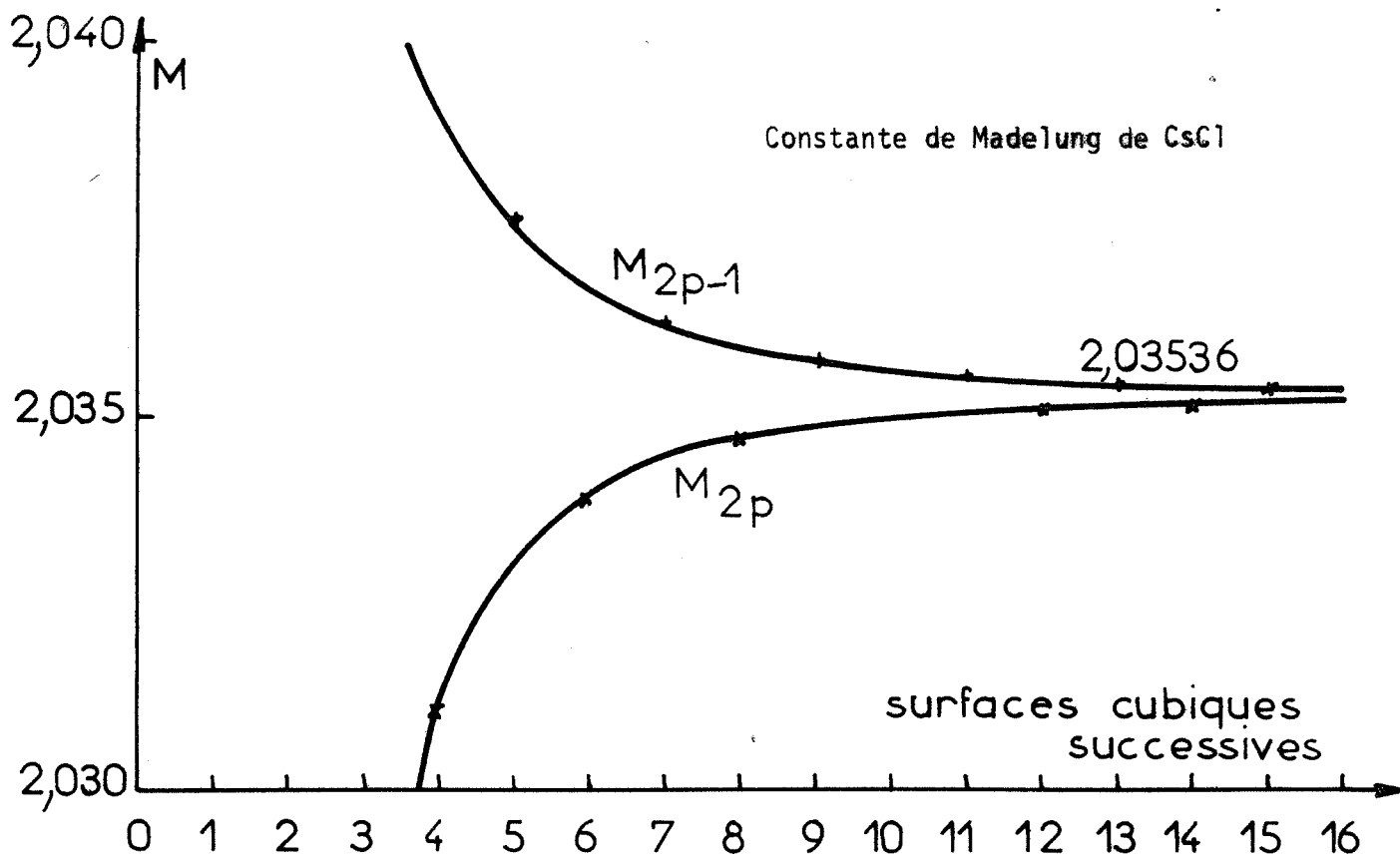


FIGURE 5

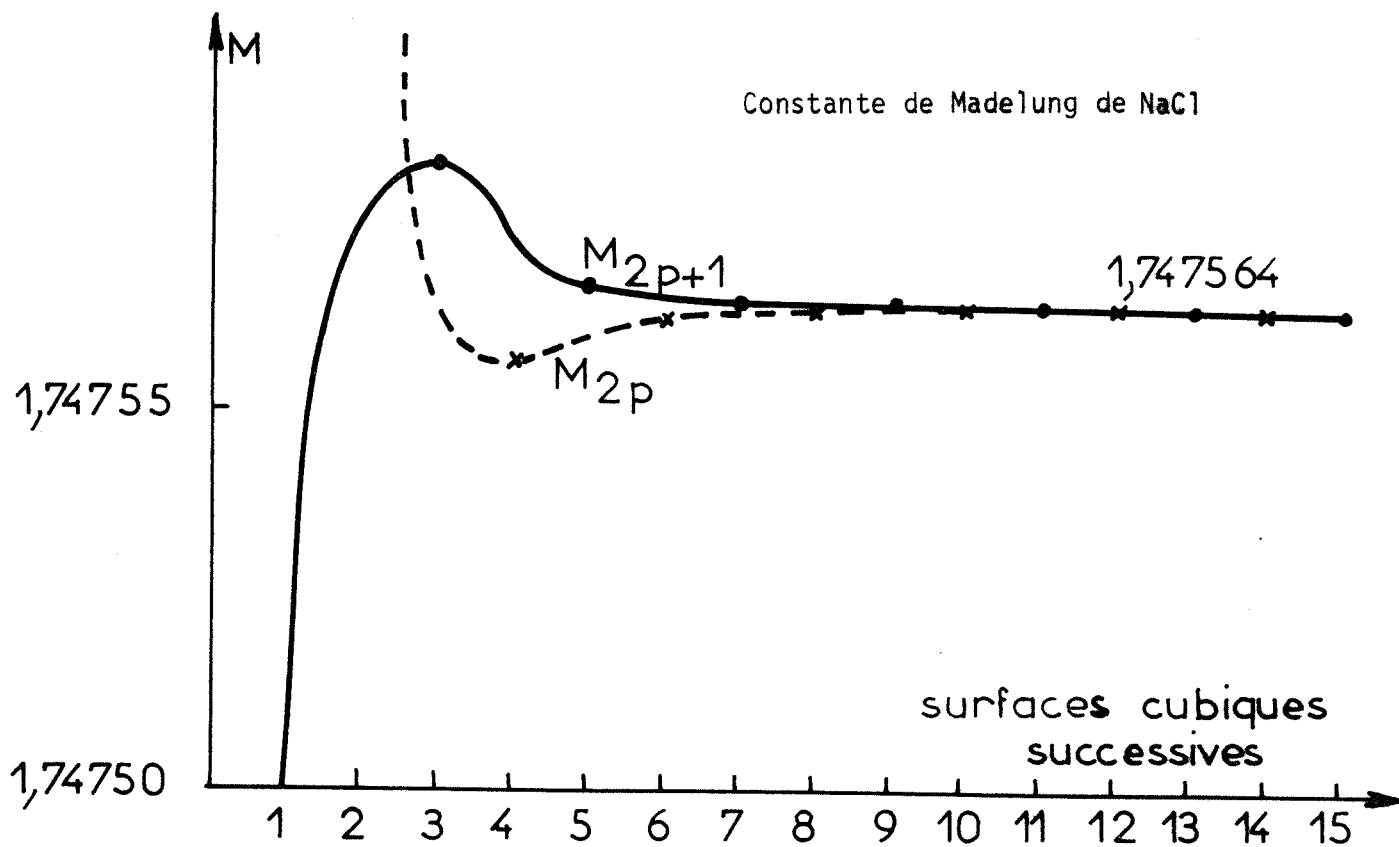


FIGURE 6

qué :
$$\epsilon_p \leq \frac{28}{(p+1)^3}$$

En désignant par M_p la valeur de la constante de MADELUNG calculée en s'arrêtant au $p^{\text{ième}}$ plan et par M la valeur exacte, nous aurons :

$$\begin{aligned} \text{si } p \text{ est pair} & \quad M_p \leq M \leq M_p + \epsilon_p \\ \text{si } p \text{ est impair} & \quad M_p - \epsilon \leq M \leq M_p \end{aligned}$$

En fait l'erreur est trop majorée, on peut améliorer l'évaluation de cette erreur par la remarque suivante : comme le montre les figures 5 et 6, supposons p pair, les deux suites M_p et M_{p-1} tendent séparément vers M , l'une par valeurs inférieures, l'autre par valeurs supérieures, on pourra donc écrire :

$$\begin{aligned} & M_p \leq M \leq M_{p-1} \\ \text{d'où} & \quad \boxed{M = \frac{M_{p-1} + M_p}{2} \pm \left(\frac{M_{p-1} - M_p}{2} \right)} \end{aligned}$$

II - 5. DISCUSSION ET RESULTATS

La série définie par notre algorithme de coordination est équivalente à la suite $\{M_p\}$ de terme général :

$$M_p = \sum_{IJK}^p \sigma(A.B_g) (I,J,K)$$

Ce terme général représente la contribution des ions situés dans un cube de côté $2(p+1)$, les ions de l'avant-dernière surface cubique sont respectivement affectés des poids $3/4$, $5/8$ et $9/16$ sur les faces, les arêtes et les sommets, ceux de la dernière surface ont des poids respectifs $1/4$, $1/8$, $1/16$; tous les autres situés à l'intérieur du domaine considéré portent un poids unité. Nous voyons que la pondération s'effectue toujours simultanément sur une surface occupée par des anions et une surface occupée par des cations.

EVJEN considère également des surfaces cubiques successives mais son algorithme ne fait intervenir la pondération que sur la dernière surface occupée par un seul type d'ions. Notre étude permet de donner une explication au "paradoxe" d'EVJEN dans le cas de CsCl. Dans son calcul de potentiel du réseau

deux mailles élémentaires sont possibles ; d'une part, une maille centrée sur les cations fournit un groupement rendant la série de MADELUNG convergente vers la somme S_1 ($S_1 = 3.605$) ; d'autre part, une maille centrée sur les anions constitue un autre groupement qui donne une autre limite à la série semi-convergente initiale. Soit S_2 la somme de la série ainsi définie ($S_2 = 0.465$). Nous pouvons comparer S_1 et S_2 à notre suite M_p .

Nous associons à la série de somme S_1 une suite $\{S_1^{2p+1}\}$ dont le terme général S_1^{2p+1} considère l'action d'un cube de demi-arête $2p+1$, les ions à l'intérieur, sur les faces, les arêtes et les sommets étant respectivement pondérés par les coefficients 1, $1/2$, $1/4$, $1/8$. De même la seconde série de somme S_2 est associée à la suite $\{S_2^{2p}\}$ qui considère l'action d'un cube de demi-arête ϵ_p . Posons en outre :

$$|M_{p+1} - M_p| = \Delta_{n+1}$$

En comparant notre méthode avec celle d'EVJEN, nous en tirons les deux relations suivantes :

$$M_{2p} = S_1^{2p+1} - \sum_{n=0}^{2p} (-1)^n \Delta_n$$

$$M_{2p+1} = S_2^{2p} + \sum_{n=0}^{2p+1} (-1)^n \Delta_n$$

Lorsque p tend vers l'infini $\sum_{n=0}^p (-1)^n \Delta_n$ tend vers $\pi/2$. Ainsi :

$$M = S_1 - \pi/2 = S_2 + \pi/2$$

Ceci prouve que $M = \frac{S_1 + S_2}{2}$ avec $S_1 - S_2 = \pi$. Ces derniers résultats expliquent que EVJEN trouve une constante de MADELUNG juste en se basant sur un raisonnement erroné qui considérerait qu'une suite de surfaces sphériques associée à son algorithme aurait une convergence identique à la moyenne des deux séries S_1 et S_2 .

Nous avons calculé la constante de Madelung pour les cristaux du type CsCl et ceux du type NaCl. Nous avons opéré à l'aide d'un ordinateur I.B.M. 1130 au moyen d'un programme rédigé en langage FORTRAN IV. Nous avons également effectué les sommes sur des surfaces sphériques. Le tableau I rassemble les résultats obtenus pour différentes valeurs de p , dans le cas de NaCl et dans le cas de CsCl avec des surfaces sphériques, et dans le cas de CsCl avec des surfaces cubiques, la dernière face étant anionique ou cationique.

Le tableau II compare nos valeurs avec d'autres données dans la littérature. La constante calculée est rapportée au paramètre de la maille.

- TABLEAU I -

P	M_p NaCl	M_p (CsCl) surfaces cubiques		M_p (CsCl) surfaces sphériques
		face anionique	face cationique	
1	1,7209	2,3468	--	--
2	1,7468	--	2,0233	--
11	1,747564	2,0356	--	2,0358
12	1,747564	--	2,0351	2,0351
21	"	2,0354	--	--
22	"	--	2,0353	--
25	"	2,03538	--	--
26	"	--	2,03534	--

- TABLEAU II -

Type de cristal	TOSI (18) et WADDINGTON (19)	BORN et HUANG (20)	BOEYENS et GAFNER (19)	Algorithme de coordi- nation
NaCl	1,747565	1,7476	1,74755	1,747564
CsCl	2,03536	2,0354	2,0359 ⁽⁺⁾	2,03536 $\pm 2.10^{-5}$

(+) Calculée à partir de la valeur 1,7631 rapportée à la distance anion-cation.

En conclusion, notre algorithme permet le calcul de la constante de Madelung donc du potentiel électrostatique des cristaux ioniques de types NaCl et CsCl. Notre méthode garde les propriétés cristallographiques du motif cubique, il considère l'ensemble formé d'un ion entouré de ses n plus proches voisins. Bien que la notion de cellule élémentaire électriquement neutre constitue un procédé commode pour construire le cristal, le groupe de coordination s'attache plutôt aux propriétés ponctuelles du réseau en rendant compte des

individualités ioniques et de leur entourage. Une telle méthode serait d'autant plus bénéfique qu'elle s'appliquerait à des structures plus complexes. C'est pourquoi nous avons essayé d'exploiter les résultats précédents pour généraliser notre algorithme. Pour une telle étude il est d'abord nécessaire de définir la constante de Madelung dans des composés ioniques moins simples que le type AB.

III - GENERALISATION DE L'ALGORITHME DE COORDINATION.

III - 1. DEFINITION DE LA CONSTANCE DE MADÉLUNG D'UN COMPOSE HETEROPOLAIRE $A_X B_Y$

Soit un composé ionique $A_X B_Y$ constitué de cations A^+ d'électrovalence z_A , d'anions B^- d'électrovalence z_B . La neutralité électrique de la molécule exige $Xz_A = -Yz_B$.

L'énergie électrostatique d'interaction de N charges ponctuelles réparties dans un réseau donné a pour expression :

$$W = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

q_i et q_j sont les charges des $i^{\text{ième}}$ et $j^{\text{ième}}$ ions, r_{ij} est la distance séparant ces deux mêmes ions.

Séparons cette somme en deux autres de façon à faire ressortir les diverses contributions anionique et cationique.

$$W = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \left\{ \sum_{A_i}^{N_1} q_A \left[\sum_j^N \frac{q_j}{r_{Aij}} \right] + \sum_B^{N_2} q_B \left[\sum_j^N \frac{q_j}{r_{Bij}} \right] \right\}$$

avec r_{Aij} et r_{Bij} les distances respectives des ions A_i et B_i à un $j^{\text{ième}}$ ion, q_A et q_B sont les charges ioniques constitutives du réseau.

En supposant que le cristal formé de N ions est suffisamment grand pour négliger les effets de surface et que tous les ions sont situés de façon identique les uns par rapport aux autres, nous pouvons alors écrire :

$$W = \frac{1}{2} \left\{ \frac{N_X}{X+Y} q_A \left[\sum_j^N \frac{q_j}{r_{Aj}} \right] + \frac{N_Y}{X+Y} q_B \left[\sum_j^N \frac{q_j}{r_{Bj}} \right] \right\} \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$$

Il est alors possible de définir une énergie électrostatique par mole :

$$W_{\text{mole}} = W \frac{X+Y}{N} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \left\{ X q_A \sum_j \frac{-N q_j}{r_{Aj}} + Y q_B \sum_j \frac{N q_j}{r_{Bj}} \right\}$$

Ainsi les énergies coulombiennes cationique et anionique ont pour expression :

$$W_{cA} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} q_A \sum_j \frac{q_j}{r_{Aj}} \quad W_{cB} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} q_B \sum_j \frac{q_j}{r_{Bj}}$$

Les potentiels correspondants en un site A ou B sont :

$$V_A = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 d} \sum_j \frac{q_j}{\rho_{Aj}} \quad \text{et} \quad V_B = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 d} \sum_j \frac{q_j}{\rho_{Bj}}$$

ρ_{Aj} et ρ_{Bj} sont les distances de l'ion j à une origine respective A ou B en choisissant comme unité de longueur une distance caractéristique de la maille.

Dans ce cas l'énergie par mole s'écrit :

$$W = \frac{1}{2} (X_{zA} e V_A + Y_{zB} e V_B)$$

En désignant par μ le plus grand commun diviseur de z_A et $|z_B|$, nous avons $z_A = \mu Y$ et $z_B = \mu X$. L'énergie réticulaire par mole devient :

$$W = \frac{e^2 \mu^2 XY}{8\pi\epsilon_0 d} \left[\sum_i \frac{\theta_i}{\rho_{Ai}} - \sum_j \frac{\theta_j}{\rho_{Bj}} \right]$$

θ_i est égal à Y si l'ion i est du type A et égal à $-X$ si i est du type B.

Il est usuel de définir la constante de Madelung M à partir de cette énergie réticulaire sous la forme :

$$W = - \frac{e^2 \mu^2}{4\pi\epsilon_0 d} M$$

avec :

$$M = - \frac{XY}{2} \left[\sum_i \frac{\theta_i}{\rho_{Ai}} - \sum_j \frac{\theta_j}{\rho_{Bj}} \right]$$

Les deux séries qui entrent dans l'expression précédente sont semi convergentes. La valeur de leur somme dépend encore de la manière dont les

termes sont ordonnés et groupés au cours du calcul. Nous nous proposons de trouver un groupement les rendant absolument convergentes qui corresponde au groupement de coordination trouvé précédemment pour des structures simples.

III - 2. EXTENSION DE L'ALGORITHME DE COORDINATION

Pour associer à un ion ses plus proches voisins, il faut tenir compte des charges respectives qui ne sont plus identiques. Les ions A et B ayant respectivement n_A et n_B voisins, la neutralité du cristal exige :

$$n_B q_A = n_A q_B$$

ce qui entraîne d'ailleurs la suite de rapports égaux :

$$\frac{q_A}{q_B} = \frac{n_A}{n_B} = \frac{Y}{X} = \frac{z_A}{|z_B|}$$

A un ion A à distance ρ_{Ai} , nous associons les ions voisins B à distance ρ_{ABm} , nous formons le groupement suivant :

$$\sum_{m=1}^{n_A} \left(\frac{Y}{2n_A \rho_{Ai}} - \frac{X}{2n_B \rho_{ABm}} \right)$$

Compte tenu de la suite de rapports précédents, le groupement de coordination représentant la contribution à M d'un ion A entouré de ses voisins B sera, dans le cas de l'origine en A :

$$(a) \quad \sigma(A.Bn_A)A = \frac{X}{2n_B} \sum_{m=1}^{n_A} \left(\frac{1}{\rho_{Ai}} - \frac{1}{\rho_{ABm}} \right)$$

De même la contribution d'un groupement B- An_B avec l'origine en A sera :

$$(b) \quad \sigma(B.An_B)A = \frac{X}{2n_B} \sum_{m=1}^{n_B} \left[-\frac{1}{\rho_{Ai}} + \frac{1}{\rho_{AAm}} \right]$$

Des expressions analogues sont obtenues avec l'origine en B :

$$(c) \quad \sigma(A.Bn_A)B = -\frac{Y}{2n_A} \sum_{m=1}^{n_A} \left[\frac{1}{\rho_{Bi}} - \frac{1}{\rho_{BBm}} \right]$$

$$(d) \quad \sigma(B.An_B)B = -\frac{Y}{2n_A} \sum_{m=1}^{n_B} \left[-\frac{1}{\rho_{Bi}} + \frac{1}{\rho_{BAm}} \right]$$

En désignant respectivement par $(s_i)_A$ et $(s_i)_B$ les sommes qui interviennent dans les expressions (a) et (b) d'une part, et (c) et (d) d'autre part, la constante de Madelung s'écrit :

$$M = \frac{XY}{2} \left[\frac{X}{2n_B} \sum_i (s_i)_A + \frac{Y}{2n_A} \sum_i (s_i)_B \right]$$

Dans les cas particuliers des composés AB, on obtient l'expression :

$$M = \frac{1}{2n} \sum_i (s_i) \quad \text{avec } n_A = n_B = n$$

Il convient d'examiner dans chacun des cas particuliers à étudier si les groupements de coordination obéissent bien aux critères de convergence. Pour cela il faut se reporter au développement de σ dont l'expression est de la même forme que dans les structures simples du type AB, soit :

$$\sigma = \frac{K}{2\rho(I,J,K)} \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^{p+1} A_p \left[\frac{3}{\rho^2(I,J,K)} \right]^p \sum_{s=0}^p \left(-\frac{2}{3} \right)^{p-s} \sum_{m=1}^n \frac{R_m^{p-s}}{n} C_p^s$$

où n est le nombre de voisins de l'ion I,J,K considéré.

L'ordre d'infinitude σ dépend des différentes valeurs prises par :

$$\sum_{m=1}^n \frac{R_m^{p-s}}{n}$$

III - 3. APPLICATIONS A QUELQUES STRUCTURES CUBIQUES COMPLEXES

- Application à la fluorine : La fluorine peut être représentée par 3 réseaux cubiques faces centrées (voir figure 7), une pour les ions Ca^{++} , les deux autres pour les anions F^- translatés de $a(1/4, 1/4, 1/4)$ et de $a(3/4, 3/4, 3/4)$.

Ainsi d'une part chaque ion Ca^{++} est entouré de 8 voisins F^- . Si nous prenons comme vecteur unité le quart de l'arête de la maille, nous retrouvons le cas de CsCl et le terme σ correspondant varie comme $1/\rho^5$. D'autre part chaque ion F^- est entouré de 4 voisins Ca^{++} qui se correspondent par un axe inverse d'ordre 4. Il s'en suit que :

$$\sum_{m=1}^4 R_m = 0 \quad \sum_{m=1}^4 R_m^2 = 4\rho^2(I,J,K) \quad \sum_{m=1}^4 R_m^3 = 6\epsilon IJK$$

Il en résulte que σ est du 4^{ème} ordre en $1/\rho$.

- Application à la blende : La structure de la blende peut être décrite comme composée de deux réseaux cubiques faces centrées translatées de $a(1/4, 1/4, 1/4)$. Chaque ion Zn^{++} et S^{--} sont entourés de 4 plus proches voisins comme les ions F^-

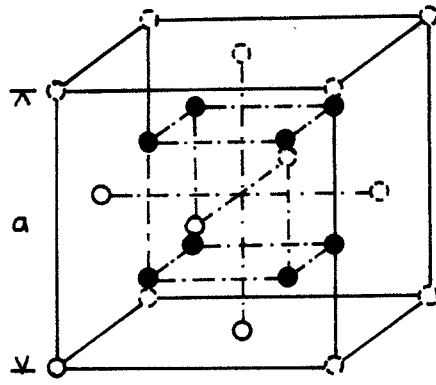


FIGURE 7

maille de la fluorite $\left\{ \begin{array}{l} \circ \text{ Ca} \\ \bullet \text{ F} \end{array} \right.$

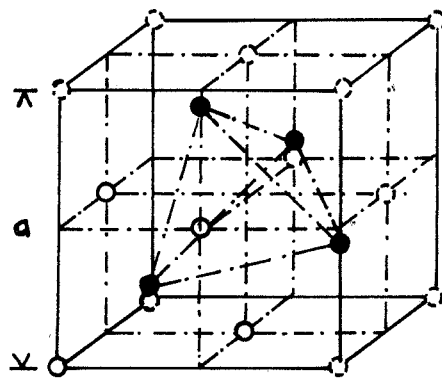


FIGURE 8

maille de la blende $\left\{ \begin{array}{l} \circ \text{ Zn} \\ \bullet \text{ O} \end{array} \right.$

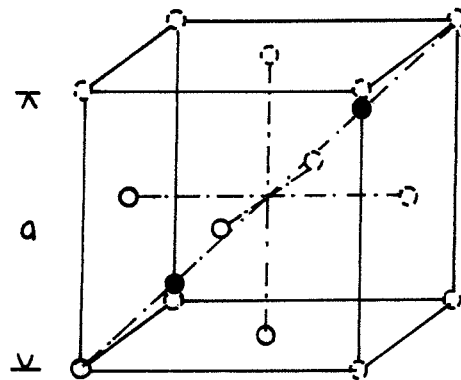


FIGURE 9

maille de la cuprite $\left\{ \begin{array}{l} \circ \text{ O} \\ \bullet \text{ Cu} \end{array} \right.$

dans la fluorine. Il en résulte que l'ordre d'infinitude des groupements de coordination correspondants est en $1/\rho^4$ (voir figure 8).

- Application à la cuprite : Le réseau de la cuprite est formé d'un réseau cubique centré d'oxygène et d'un réseau cubique faces centrées translaté de $a(1/4, 1/4, 1/4)$ (voir figure 9).

Un ion oxygène est entouré de 4 ions cupreux se correspondant dans une symétrie inverse, le groupement de coordination est alors en $1/\rho^4$. Chaque ion cupreux étant voisin de deux oxygène placés de façon directement symétrique, le groupement de coordination est en $1/\rho^5$ pour les ions cupreux.

Nous avons rassemblé nos résultats de calcul dans les deux tableaux qui suivent. Le tableau III donne les éléments de calcul et le nombre de surfaces cubiques utilisées dans chaque cas. Le tableau IV compare nos résultats (obtenus à l'aide d'un ordinateur "IBM" 1130) avec des valeurs proposées par d'autres auteurs. Le paramètre de la maille a été choisi comme distance caractéristique.

TABLEAU III

Cristaux	X	Y	α	β	$-\sum_i (s_i)_A$	$-\sum_i (s_i)_B$	Nombre de surfaces cubiques	
							Centre A	Centre B
Blende	1	1	4	4	30,2632	30,2632	30	30
Fluorine	1	2	8	4	32,5656	60,5264	22	22
Cuprite	2	1	2	4	25,9044	15,1316	19	49

TABLEAU IV

Cristaux	BOYENS et GAFNER (13)	VAN GOOL et PIKEN (9)	SEITZ (21)	Algorithme de coordination
Blende	3,205 (a)	--	3,7829	$3,78292 \pm 6 \cdot 10^{-5}$
Fluorine	11,635 (b)	11,635	11,6366	$11,6365 \pm 2 \cdot 10^{-4}$
Cuprite	10,26 (c)	10,259	9,5044	$10,259 \pm 3 \cdot 10^{-3}$

- (a) Valeur calculée à partir de $M = 1,3878$ rapportée à la distance anion-cation.
- (b) Valeur calculée à partir de $M = 5,0379$ rapportée à la distance anion-cation.
- (c) Valeur calculée à partir de $M = 4,4425$ rapportée à la distance anion-cation.

IV - CONCLUSION

L'algorithme de coordination convient donc à la détermination des constantes de Madelung dans le cas des cristaux ioniques de type cubique. Il fournit un groupement des différents termes de la série de Madelung qui assure une convergence absolue. Lorsque les plus proches voisins sont répartis de façon symétrique par rapport à l'ion central, le groupement de coordination est au moins d'ordre 5 par rapport à l'inverse de sa distance à l'origine. Dans le cas d'une symétrie inverse, son ordre d'infinitude est au moins d'ordre 4. Le calcul de la somme de la série de Madelung est réalisé dans le réseau de base, sa progression se fait par surfaces cubiques successives ce qui correspond à la croissance cristalline à partir de solution. La méthode s'attache à ne pas entrer en contradiction avec les propriétés naturelles du cristal envisagé. Elle n'emploie pas son nuage, le réseau réciproque ; perdant peut-être en généralité et en rapidité dans sa convergence, elle permet en revanche une interprétation d'autant plus facile que le calcul est simple. Elle a en outre l'avantage de conserver l'individualité électrostatique de chaque ion. Cette manière de procéder devrait donc convenir parfaitement à l'étude des perturbations ponctuelles à l'intérieur du réseau. Outre le calcul de l'énergie de cohésion que nous allons envisager dans le chapitre suivant, l'algorithme de coordination s'avère un outil commode pour entreprendre l'étude de défauts ponctuels comme les lacunes. Il est à noter que cet algorithme est particulièrement bien adapté aux structures cristallines du type CsCl qu'aucune méthode directe n'avait étudiées sans faire appel à des artifices contraires à la symétrie naturelle du réseau. Dans la suite de notre travail, nous effectuons nos calculs sur des réseaux cubiques du type CsCl encore peu étudiés du point de vue énergétique.

ANNEXE I

Calcul des sommes $\sum_{m=1}^8 R_m^P$

Les coordonnées des huit voisins de l'ion I,J,K sont respectivement :

$$\begin{array}{ll} I + 1, J + 1, K + 1 & I - 1, J - 1, K + 1 \\ I - 1, J + 1, K + 1 & I - 1, J + 1, K - 1 \\ I + 1, J - 1, K + 1 & I + 1, J - 1, K - 1 \\ I + 1, J + 1, K - 1 & I - 1, J - 1, K - 1 \end{array}$$

R_m peut s'écrire :

$$R_m = I\epsilon_{Im} + J\epsilon_{Jm} + K\epsilon_{Km} = I(\epsilon_{Im} + \epsilon_{Jm}h + \epsilon_{Km}h')$$

en posant $J = hI$ et $K = h'J$. ϵ_{Im} , ϵ_{Jm} et ϵ_{Km} sont égaux à ± 1 suivant le voisin m correspondant.

Elevons R_m à la puissance p :

$$R_m^P = I^P \sum_{rst} \frac{p!}{r!s!t!} (\epsilon_{Im})^r (\epsilon_{Jm}h)^s (\epsilon_{Km}h')^t$$

avec $r + s + t = p$.

D'où en effectuant la somme sur tous les voisins :

$$\sum_{m=1}^8 R_m^P = I^P \sum_{rst} h^s h'^t \frac{p!}{r!s!t!} \sum_{m=1}^8 \epsilon_{Im}^r \epsilon_{Jm}^s \epsilon_{Km}^t$$

$\sum_{m=1}^8 R_m^P$ est une fonction homogène de degré p où les exposants r, s, t jouent des rôles symétriques dans chacun des termes.

Si l'un des exposants est impair, soit r, nous avons

$$\sum_{m=1}^8 \epsilon_{Im}^r \epsilon_{Jm}^s \epsilon_{Km}^t = \sum_{m=1}^8 \epsilon_{Im} = 0$$

Si deux des exposants sont impairs, il résulte que :

$$\sum_{m=1}^8 \epsilon_{Im}^r \epsilon_{Jm}^s \epsilon_{Km}^t = \sum_{m=1}^8 \epsilon_{Im} \epsilon_{Jm} = 0$$

De même si les trois exposants sont impairs :

$$\sum_{m=1}^8 \epsilon_{Im}^r \epsilon_{Jm}^s \epsilon_{Km}^t = \sum_{m=1}^8 \epsilon_{Im} \epsilon_{Jm} \epsilon_{Km} = 0$$

En résumé, si p est impair, tous les termes ont au moins un exposant impair et ils sont tous nuls ;

- si p est pair, seuls les termes où les trois exposants sont pairs ne sont pas nuls ; les termes semblables sont identiques pour tous les voisins.

Ainsi nous pouvons écrire :

$$\sum_{m=1}^8 R_m^{2p+1} = 0 \qquad \sum_{m=1}^8 R_m^{2p} = 8I^{2p}(1 + h + h')^* 2p$$

L'astérix signifie que les termes comprenant au moins un exposant impair sont omis dans le développement.

ANNEXE II

Développement du groupement de coordination
suivant les puissances croissantes de $1/\rho(I, J, K)$.

Un premier développement du groupement de coordination donne :

$$\sigma(A.B_8) = \frac{(-1)^I}{2\rho(I, J, K)} \sum_{p=1}^8 (-1)^{p+1} A_p \left[\frac{3}{\rho^2(I, J, K)} \right]^p \sum_{s=0}^p \left(\frac{2}{3}\right)^{p-s} I^{p-s} (1+h+h')^{*p-s} C_p^s$$

Remarquons que :

$$(1) \quad \frac{I^{2s} (1+h+h')^{*2s}}{\rho^{2s}(I, J, K)} = \frac{I^{2s} (1+h+h')^{*2s}}{I^{2s} (1+h^2+h'^2)^s} = \frac{(1+h+h')^{*2s}}{(1+h^2+h'^2)^s}$$

Explicitons les termes sous le signe $\sum_{p=1}^{\infty}$, il vient alors :

$$\sigma(A.B_8) = (-1)^I \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{1}{2\rho^{2n+1}(I, J, K)} A_n 3^n \left[\left(\frac{2}{3}\right)^n I^n (1+h+h')^{*n} C_n^0 + \dots + \left(\frac{2}{3}\right)^{n-t} I^{n-t} (1+h+h')^{*n-t} C_n^t + \dots + 1 \right]$$

Remarquons que pour n devenant $n+s$, nous avons dans les termes qui suivent le précédent :

$$(-1)^{n+s+1} \frac{1}{2\rho^{2n+2s+1}(I, J, K)} A_{n+s} 3^{n+s} \left[\left(\frac{2}{3}\right)^{n+s} I^{n+s} (1+h+h')^{*n+s} C_{n+s}^0 + \dots + \left(\frac{2}{3}\right)^{2s} I^{2s} (1+h+h')^{*2s} C_{n+s}^{n-s} + \dots + 1 \right]$$

Grâce à la propriété (2) nous pouvons associer $\rho_{(I, J, K)}^{2s}$ à $I^{2s} (1+h+h')^{*2s}$.

Il s'en suit que le développement de $\sigma(A . B_8)$ suivant les puissances croissantes de $1/\rho(I, J, K)$ peut s'écrire :

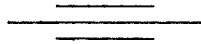
$$\sigma(A . B_8) = (-1)^I \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2\rho^{2n+1}(I, J, K)} \sum_{s=0}^n (-1)^{n+s+1} A_{n+s} 3^{n+s} \left(\frac{2}{3}\right)^{2s} \frac{(1+h+h')^{*2s}}{(1+h^2+h'^2)^s} C_{n+s}^{n-s}$$

Le terme sous le signe $\sum_{s=0}^n$ est identifié au coefficient C_n .

CHAPITRE II

ETUDE DE L'ENERGIE DE COHESION ET DE LA CONFIGURATION

DYNAMIQUE DES SOLIDES IONIQUES DU TYPE CsCl ET NaCl.



*Calcul de l'écart quadratique moyen de vibration des ions et comparaison
aux mesures expérimentales effectuées
aux Rayons X.*



I - BIBLIOGRAPHIE

Le calcul des énergies réticulaires est en général effectué dans l'approximation du modèle de BORN (22) ; l'énergie potentielle d'un réseau ionique est composée de différents termes provenant des diverses interactions centrales entre ions constitutifs considérés comme des sphères rigides. BORN et MAYER (23) ont explicité les contributions attractives et répulsives à l'énergie totale. A côté de l'énergie coulombienne provenant des interactions électrostatiques, il est possible d'introduire d'autres termes énergétiques attractifs dits de "Van der Waals" provenant de la synchronisation des mouvements électroniques des divers ions. Ces énergies attractives sont contrebalancées par une énergie répulsive qui s'oppose à l'interpénétration des orbitales. Ainsi l'expression du potentiel de réseau peut s'écrire :

$$\Phi(a_0) = - \frac{A}{a_0} - \frac{C}{a_0^6} - \frac{D}{a_0^8} + B(a_0) + \epsilon$$

a_0 est une distance caractéristique du réseau.

$-\frac{A}{a_0}$ est l'énergie coulombienne du réseau dont l'expression a été étudiée au paragraphe précédent.

$-\frac{C}{a_0^6}$ et $-\frac{D}{a_0^8}$ correspondent aux termes de Van der Waals.

$B(a_0)$ représente l'énergie répulsive.

ϵ est l'énergie du point zéro. En effet, à la température de zéro degré Kelvin les ions du cristal ne peuvent être immobiles, ils possèdent une énergie de vibration résiduelle.

Tous ces termes d'énergie dépendent de plusieurs paramètres. Outre la distance interréticulaire facilement déterminable expérimentalement, quatre paramètres interviennent généralement : deux constantes de répulsion et deux autres, C et D, provenant des interactions de Van der Waals. Ces dernières sont déduites théoriquement des courbes de dispersion par MAYER (24). Quant aux deux constantes de répulsion, elles s'obtiennent à partir des dérivées première et seconde de l'énergie du réseau à l'état d'équilibre thermodynamique, en fonctions des paramètres de pression et de température ; l'énergie E du cristal a des dérivées première et seconde par rapport au volume telles que :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = -P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_T = - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V\beta}$$

β est la compressibilité isotherme du solide. En introduisant $\Phi(a)$, nous obtenons :

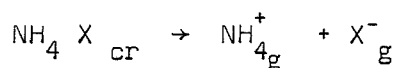
$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \frac{N}{3V} a \left[\frac{d\Phi}{da}\right]_T$$

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_T = \frac{N}{3V^2} \left[a^2 \frac{d^2\Phi}{da^2} - 2a \frac{d\Phi}{da} \right]_T$$

En explicitant les premiers membres en fonction de $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, β , $\left(\frac{\partial \beta}{\partial P}\right)_T$ et $\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_P$,

dont les valeurs expérimentales sont parfois connues, les deux constantes de répulsion peuvent être calculées. Elles apparaissent donc comme des fonctions de paramètres expérimentaux dont la détermination imprécise donne de fortes incertitudes sur les valeurs des constantes. De plus, elles sont déduites d'un raisonnement thermodynamique résultant de l'hypothèse d'un équilibre de température et de pression entre le milieu ambiant et le solide dans lequel ces paramètres ne sont d'ailleurs pas définis précisément. En outre, l'expression même de l'énergie semble plus compliquée qu'il ne paraît, notamment en ce qui concerne l'énergie répulsive qui rend compte des interactions entre les orbitales des divers ions et dont l'incorrection pourrait - selon WAJASTJERNA (25) - provenir de la non additivité des actions de chaque couple d'ions. C'est pourquoi il semble peu important de tenir compte ou non des forces de Van der Waals et de l'énergie du point zéro dont les contributions à l'énergie totale sont de l'ordre de grandeur des erreurs commises sur les autres termes énergétiques.

Contrairement aux composés ioniques du type NaCl, peu d'études théoriques des énergies de réseau ont été faites sur les composés ioniques du type CsCl. Dans la plupart des cas, elles sont destinées à déterminer de multiples paramètres physiques difficilement mesurables par l'expérience directe. BLEICK (26) utilise le potentiel de BORN MAYER pour définir l'affinité protonique de l'ammoniac à partir d'un cycle thermochimique passant par l'énergie réticulaire mise en jeu dans la réaction :



$\text{NH}_4 \text{X}_{\text{cr}}$ est l'halogénure d'ammonium sous forme solide, $\text{NH}_4^+_{\text{g}}$ et X^-_{g} sont les constituants ioniques infiniment séparés les uns des autres. Pour cela il utilise les rayons ioniques d'HUGGINS et MAYER (27) fixés à partir de

l'expression de BORN MAYER pour donner la valeur expérimentale du cycle de BORN HABER qui ne permettent pas un calcul suffisamment précis des énergies de répulsion des chlorure, bromure et iodure d'ammonium. VETCHINKIN (28) trouve des valeurs semblables de l'affinité protonique en introduisant des liaisons hydrogène dans le cristal. De son côté MAY (29) se préoccupe de la stabilité comparée des réseaux du type NaCl et CsCl. Il calcule ainsi les énergies réticulaires des chlorures de césium et d'ammonium. Pour confirmer la stabilité de la forme cubique simple de ces composés à basse température, il est obligé de multiplier les contributions des forces de Van der Waals, préalablement calculées par MAYER (24) par un facteur 3. Néanmoins, il n'obtient pas de différences significatives entre les deux formes allotropiques du réseau. Cela est dû au calcul de la stabilité de ces composés obtenue à partir d'une petite différence, entre deux quantités importantes, qui est entachée d'une grande incertitude. Enfin, récemment, MURPHY et MURTI (30) ont repris ces calculs; ils ont montré que les bromure et chlorure d'ammonium sont bien des solides ioniques obéissant à deux sortes de conditions :

- la relation de Cauchy entre les constantes élastiques ($C_{12} = C_{44}$) qui n'est pas **satisfaite** si les interactions entre les divers ions ne sont pas centrales (31-32) ;

- les équations de SZIGETI (33) qui donnent deux relations entre les divers paramètres expérimentaux, soient :

$$9 \text{ MVW } (\epsilon_s - n^2) = 4\pi (n^2 + 2)^2 (Ze)^2$$

$$\text{Mr}^2 \text{WK}_T (\epsilon_s + 2) = 3V (n^2 + 2)$$

où Ze est la charge ionique, V le volume moléculaire, W la fréquence d'absorption infrarouge, M la masse réduite des ions, r la distance entre plus proches voisins, K_T le coefficient de compressibilité isotherme, ϵ_s la constante diélectrique.

Tout en calculant l'affinité protonique par un cycle thermochimique analogue à celui de BLEICK, MURPHY et MURTI vérifient les hypothèses de WADDINGTON selon lesquelles des liaisons hydrogène interviennent entre les ions ammonium et leurs voisins estimant leur contribution à 4 kcal.

Tous ces calculs d'énergies réticulaires ont été effectués sur un modèle statique de réseau, chaque ion constitutif étant placé sur son site d'équilibre. Ainsi pour déterminer les fréquences optiques des solides, les constantes de

forcé auxquelles sont soumises les ions sont déduites des dérivées du potentiel réticulaire supposé fonction du déplacement relatif des éléments ioniques (34). Cette méthode a l'inconvénient de faire l'approximation harmonique sans savoir dans quelle mesure celle-ci est justifiée. Seule l'exploration du puits de potentiel où chaque ion se trouve emprisonné permettrait de connaître jusqu'à quelle amplitude de vibration un solide ionique est assimilable à un ensemble d'oscillateurs harmoniques. Nous nous proposons donc de donner une nouvelle méthode de calcul de l'énergie de cohésion et d'étudier la forme des puits de potentiel des ions de composés du type CsCl, comme les chlorures d'ammonium et de césium et le bromure d'ammonium, et d'en déduire les fréquences d'absorption. Après une étude de l'énergie des ions immobiles sur leurs sites respectifs, de petits déplacements autour de leur position d'équilibre permettraient de tracer les lignes isoénergétiques des potentiels ioniques. Enfin une comparaison avec les fréquences d'absorption expérimentales interprétées selon la théorie de DEBYE sur l'écart quadratique moyen de vibration des ions à l'intérieur du réseau donnera une idée de la précision de nos calculs.

II - L'ENERGIE DE COHESION D'UN CRISTAL DU TYPE CsCl - STABILITE.

Nous avons vu, dans le chapitre précédent, que l'énergie coulombienne s'écrit, en séparant les contributions anionique et cationique :

$$W_c = W_{A^+} + W_{B^-} = - \frac{e^2}{2a} \left[\sum_i \sigma(A) + \sum_j \sigma(B) \right]$$

L'énergie coulombienne seule ne donne pas un réseau ionique stable, l'énergie répulsive est nécessaire pour obtenir un réseau d'énergie minimum. Ces forces répulsives mutuelles résultent des interactions entre les orbitales électroniques des divers ions ; comme les densités électroniques varient exponentiellement avec la distance au centre de l'ion, il est pris comme expression de l'énergie répulsive d'un ion A^+ et B^- (Réf.2).

$$W_{RA} = k_A \sum_i C_{Ai} e^{-a\rho_i/R} \quad W_{RB} = k_B \sum_j C_{Bj} e^{-a\rho_j/R}$$

ρ_i est la distance de l'ion i à l'origine, le paramètre a étant pris pour unité de longueur, R est pris constant et égal à $0,345 \text{ \AA}$ pour la plupart des halogénures alcalins. C_{Ai} et C_{Bj} sont des coefficients dont les expressions (35) sont d'une part, pour C_{Ai} : $1,25 \exp(2r_A/R)$ et $\exp[(r_A + r_B)/R]$ selon que l'ion i est respectivement sur un site A^+ ou B^- , d'autre part, pour C_{Bj} : $\exp[(r_A + r_B)/R]$ et $0,75 \exp(2r_B/R)$ selon que l'ion j est respectivement sur un site A^+ ou B^- ; r_A et r_B sont les rayons ioniques de PAULING (36) ; k_A et k_B sont des constantes de répulsion à déterminer.

En admettant l'additivité des actions répulsives, l'énergie totale du réseau s'écrit :

$$W = W_{A^+} + W_{RA} + W_{B^-} + W_{RB}$$

soit :

$$W = - \frac{e^2}{2a} \sum_i \sigma(A) + k_A \sum_i C_{Ai} e^{-a\rho_i/R} - \frac{e^2}{2a} \sum_j \sigma(B) + k_B \sum_j C_{Bj} e^{-a\rho_j/R} \quad (1)$$

Au lieu de considérer le cristal en entier comme un système thermodynamique, nous envisageons ici chaque individualité ionique. A pression et température nulles, chaque ion, en son site, est en équilibre avec son voisinage. Le volume v_A du système constituant le voisinage de l'ion A est supposé proportionnel au

cube du rayon ionique r_A correspondant. Si v_m est le volume molaire, nous pouvons écrire :

$$v_A + v_B = v_m \quad \text{et} \quad v_A/v_B = b_A r_A^3 / b_B r_B^3$$

v_m étant proportionnel au cube de la maille, il s'en suit que :

$$v_m = k a^3 \quad v_A = l_A a^3 \quad \text{et} \quad v_B = l_B a^3$$

k est le rapport de la constante d'Avogadro et du nombre de molécules par maille, si a est le paramètre de la maille. v_A et v_B étant proportionnels au cube du paramètre, nous écrivons dans ce système particulier que la dérivée par rapport au volume est nulle soit :

$$\frac{\partial (W_{A+} + W_{RA})}{\partial v_A} = \frac{\partial (W_{A+} + W_{RA})}{l_A \partial a^3} = \frac{1}{3 l_A a^2} \frac{\partial (W_{A+} + W_{RA})}{\partial a} = 0$$

k_A et k_B sont donc obtenues par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} k_A &= [e^2 R \sum_i \sigma(A)] / a^2 \sum_i (\rho_i C_{Ai} e^{-a\rho_i/R}) \\ k_B &= [e^2 R \sum_j \sigma(B)] / a^2 \sum_j (\rho_j C_{Bj} e^{-a\rho_j/R}) \end{aligned} \quad (2)$$

Nous avons admis à température et pression nulles qu'il est possible de considérer chaque ion en équilibre dans le cristal, tous les ions du réseau étant alors dans un état d'énergie minimum identique ; cette constatation nous a permis le calcul des constantes k_A et k_B en isolant chaque ion et son voisinage. En revanche, à la température T et la pression P , il est difficile de définir l'état d'un solide par un équilibre thermodynamique avec ces deux seuls paramètres qui ne sont d'ailleurs pas bien définis, eux-mêmes, à l'intérieur du solide. Nous admettrons que l'énergie réticulaire, sous des conditions de température et de pression non nulles est donnée par la formule (1) mais en considérant la distance interréticulaire a correspondante. Renonçant ainsi à appliquer les résultats de la théorie thermodynamique sur les gaz et les liquides, les constantes k_A et k_B sont celles calculées plus haut par la formule (2) et qui sont données par le tableau I qui suit :

TABLEAU I

Composés	$R_{A^+}(\text{\AA})$	$R_{B^-}(\text{\AA})$	$k_A \times 10^{12}$ ergs	$k_B \times 10^{12}$ ergs
NH ₄ Br α	1,48	1,96	0,085	0,058
NH ₄ Br β	1,48	1,96	0,095	0,085
NH ₄ Cl α	1,48	1,81	0,094	0,074
NH ₄ Cl β	1,48	1,81	0,095	0,088
CsCl α	1,65	1,81	0,101	0,095
CsCl β	1,65	1,81	0,105	0,103
NaCl	0,95	1,81	0,169	0,091

α signifie que le composé est de structure du type CsCl ;

β signifie que le composé est de structure du type NaCl.

Bien que la méthode de calcul n'utilise qu'un nombre restreint d'ions elle nécessite l'usage d'une calculatrice électronique. Dans le tableau II qui suit se trouvent résumés les résultats numériques obtenus avec un ordinateur Philips 1100. La dernière colonne montre les résultats que donne la méthode avec le chlorure de sodium. Les unités, lorsqu'elles ne sont pas indiquées, sont en ergs $\times 10^{12}$.

Dans le tableau II, nous remarquons que les énergies réticulaires des phases β sont inférieures à celles des phases α correspondantes comme l'exige la stabilité relative des deux phases à la température de transformation. Il est de plus à noter que les énergies sont égales à moins de 3 % en valeur absolue. Devant les nombreuses incertitudes apparaissant sur les formes des différentes énergies et sur la détermination des divers paramètres, cette erreur de 3 % est minime. Nous pouvons donc affirmer que la différence entre les énergies des phases α et β du même composé n'est pas significative, elles peuvent être considérées comme égales en notant toutefois une tendance à une plus grande stabilité du réseau du type NaCl à la température de transformation ; le passage de la structure du type CsCl à la structure du type NaCl est alors possible théoriquement.

TABLEAU II
ENERGIES DE COHESION

Composés	NH ₄ Br		NH ₄ Cl		CsCl		NaCl
phase	α	β	α	β	α	β	
W_A^+	- 5,77	- 5,87	- 5,99	- 6,20	- 5,56	- 5,74	- 7,16
W_B^-	- 5,77	- 5,87	- 5,99	- 6,20	- 5,56	- 5,74	- 7,16
W_{RA}	0,56	0,59	0,60	0,65	0,52	0,56	0,87
W_{RB}	0,54	0,57	0,58	0,64	0,52	0,55	0,76
W	- 10,45	- 10,58	- 10,79	- 11,11	- 10,09	- 10,37	- 12,67
- W_{kcal}	151	152	155	167	145	149	183
- W_{eV}	6,5	6,6	6,7	7,2	6,3	6,4	7,9
Température °C	138		183		473		25

III - COURBES EQUIPOTENTIELLES, VALIDITE DE L'APPROXIMATION HARMONIQUE.

Outre le calcul direct des énergies coulombienne et répulsive de chacun des composés, nous allons maintenant effectuer de petites variations autour des positions d'équilibre de chacun des ions. Cela constitue une exploration du puits de potentiel dans lequel chaque ion se trouve emprisonné. Les graphes 1,2, 3,4 montrent les variations de l'énergie totale des cations NH_4^+ et Na^+ , respectivement des bromure d'ammonium et chlorure de sodium en représentant les courbes isoénergétiques dans des plans méridiens passant par une arête de la maille, ϕ et ψ sont respectivement les longitude et latitude en degrés.

Il est remarquable que pour un réseau ionique du type CsCl, les surfaces isoénergétiques soient sensiblement de symétrie sphérique jusqu'à une distance de 0,15 a. Au-delà de cette limite, les courbes se déforment d'autant plus que le cation se rapproche d'un anion. Les arêtes de la maille cubique constituent les zones de plus basse énergie. En revanche, pour un réseau ionique du type NaCl, les surfaces isoénergétiques à symétrie pratiquement sphérique disparaissent au-delà de 0,075 a. Le puits est plus profond ; sa déclivité maximale est située sur les arêtes de la maille cubique. Les lignes isoénergétiques s'écartent le plus dans la zone joignant le centre du cube à l'un des sommets. Tout ceci s'accorde bien sûr avec le fait que théoriquement chaque site occupé est dans le modèle un point à potentiel infini, c'est-à-dire non défini physiquement.

Les variations de l'énergie en fonction de la distance au point d'équilibre et de la direction (ϕ, ψ) révèlent avec les graphes 5 et 6 que l'approximation de l'oscillateur harmonique est justifiée pour des distances respectives de 0,15 a et 0,075 a pour les réseaux du type CsCl et NaCl.

Si nous considérons une maille comme une entité moléculaire formée de deux atomes dans les cas des composés de structure du type CsCl, nous obtenons les modes normaux d'un cristal de N mailles en admettant 3N modes de fréquences distribuées suivant la théorie de Debye, les 3N, autres modes peuvent être alors traités (37) comme des degrés de liberté interne des N mailles. En négligeant les mouvements électroniques, ces degrés de liberté permettent l'hypothèse de vibrations de fréquence uniforme dans tout le cristal. En assimilant donc le cristal à une assemblée d'oscillateurs harmoniques avec une distribution de fréquence d'Einstein, la constante de force de tels oscillateurs peut être facilement déterminée à partir des variations d'énergie ΔW et des variations de

distance ΔR correspondantes.

$$f = 2\Delta W/(\Delta R)^2$$

soit la fréquence optique (μ étant la masse réduite du composé)

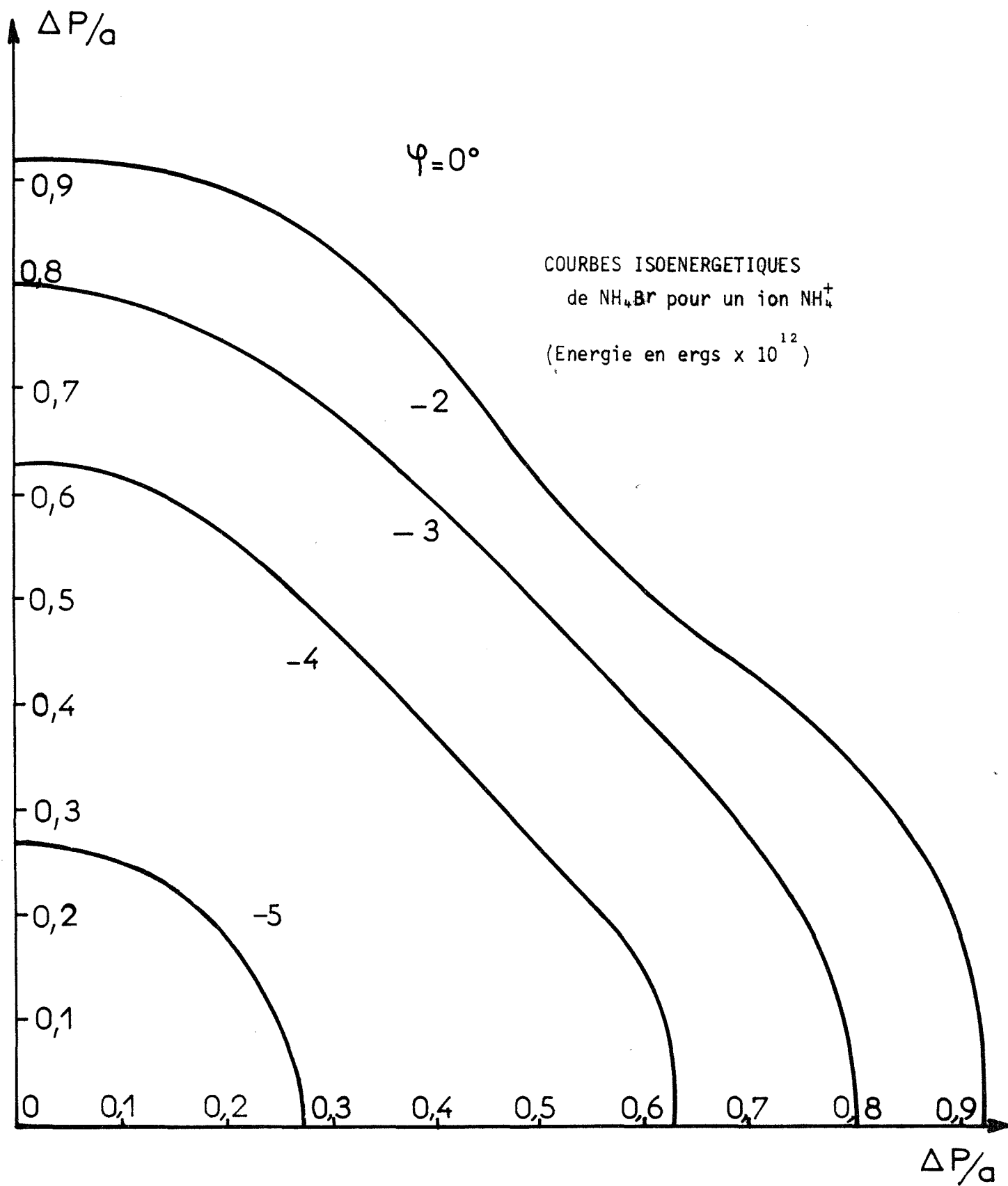
$$\vartheta = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{f/\mu}$$

En faisant ces calculs dans les régions où l'énergie est à symétrie sphérique autour du point central d'équilibre, il est obtenu le tableau III suivant :

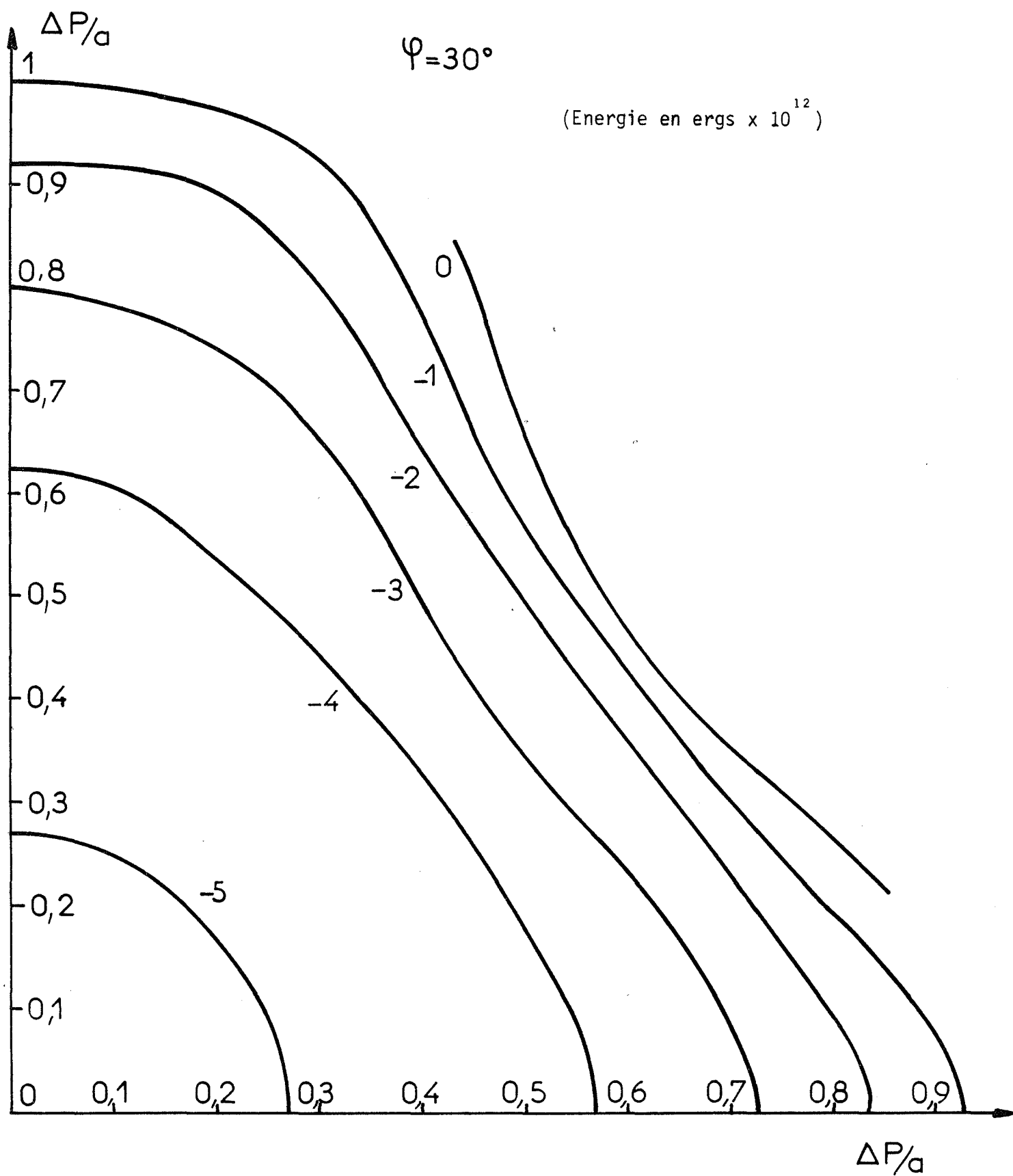
TABLEAU III

	NH ₄ Br	NH ₄ Cl	CsCl	NaCl
f dynes/cm x 10 ⁻⁴	2,58	2,79	2,44	3,6
ϑ cm ⁻¹	172	198	140	208
$\vartheta(38)$ cm ⁻¹ exp	169	194	100(39)	192

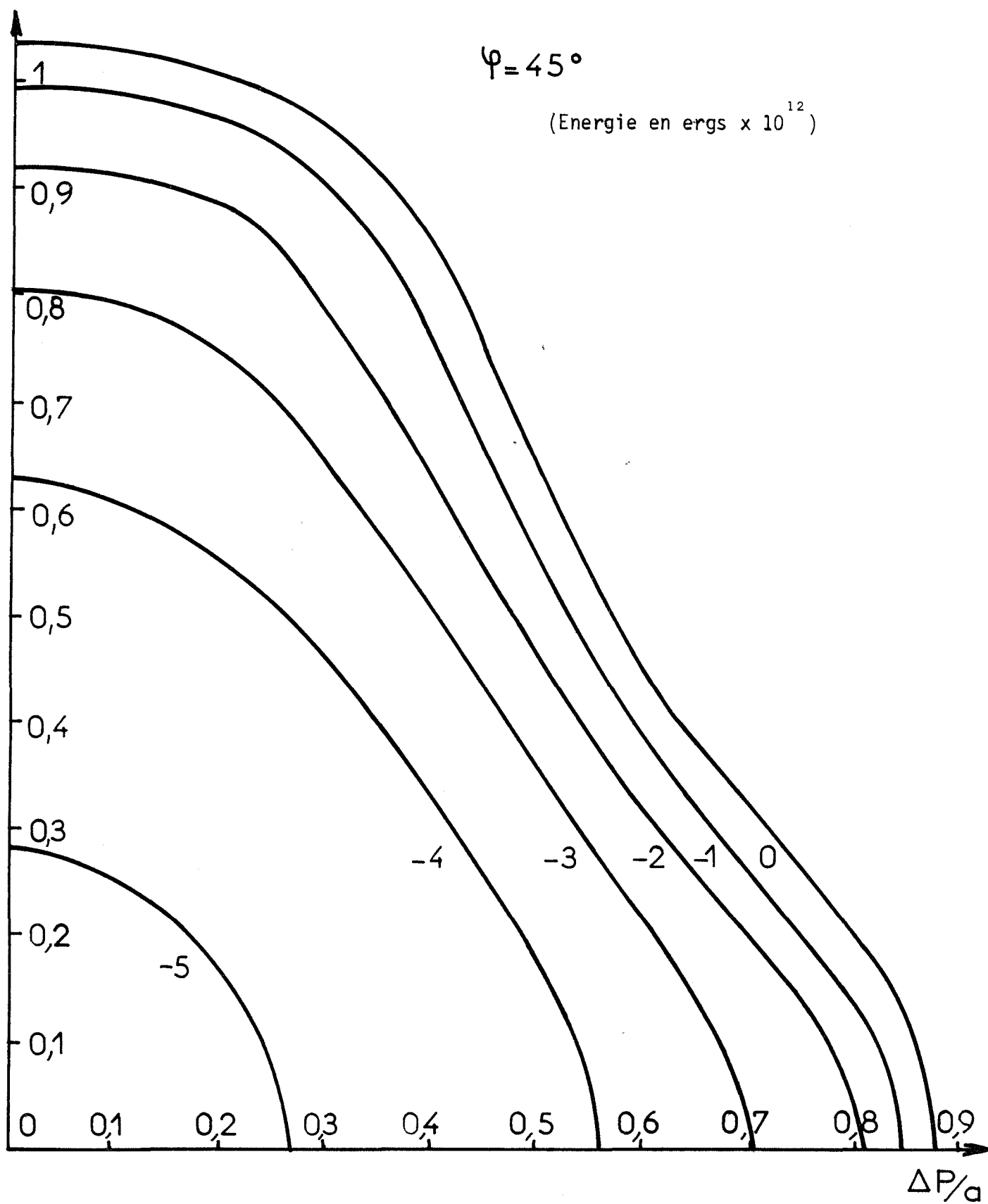
La valeur de la fréquence expérimentale diffère beaucoup dans le cas du chlorure de césium, cela pourrait provenir du fait qu'il existe peu de détermination de cette valeur et qu'il est difficile d'évaluer le degré de confiance que l'on peut donner à cette mesure. La différence de taille des ions constitutifs de ce composé est, en outre, importante. Dans ce cas, il faudrait faire intervenir dans l'énergie réticulaire une contribution de forces non centrales provenant des interactions à "plusieurs ions" (40 - 41) dont l'essence peut être interprétée comme une interaction entre, d'une part, une "charge d'échange" entre une paire d'ions se recouvrant mutuellement et, d'autre part, le champ coulombien dû à tous les autres ions. Pour les autres cas, nos valeurs sont en bonne concordance avec l'expérience, elles semblent toutefois surévaluées ; nous noterons cependant que nous avons négligé les phénomènes de polarisation qui affectent les vibrations du réseau et dont nous n'avons pas tenu compte dans le calcul des fréquences optiques (42).



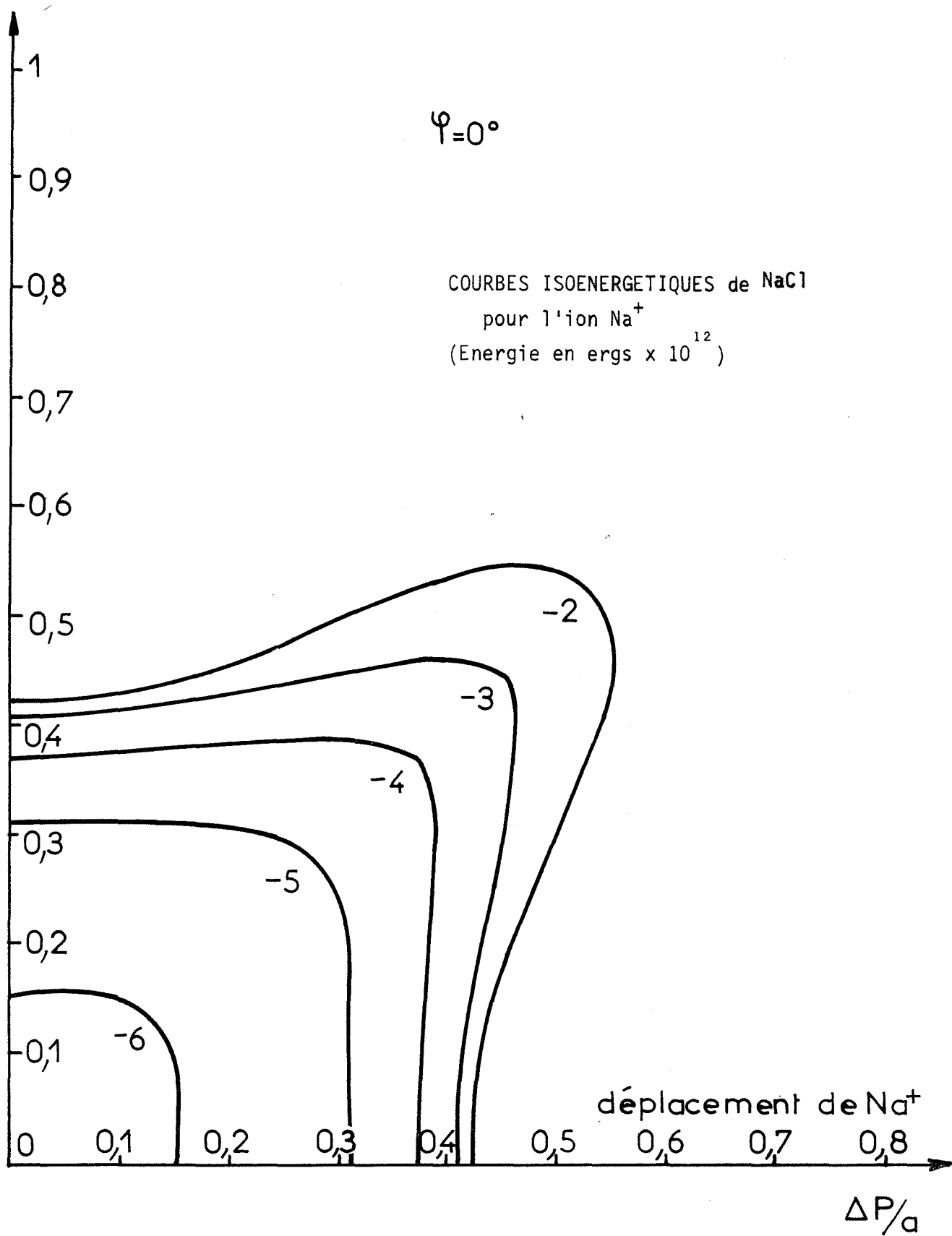
GRAPHE 1



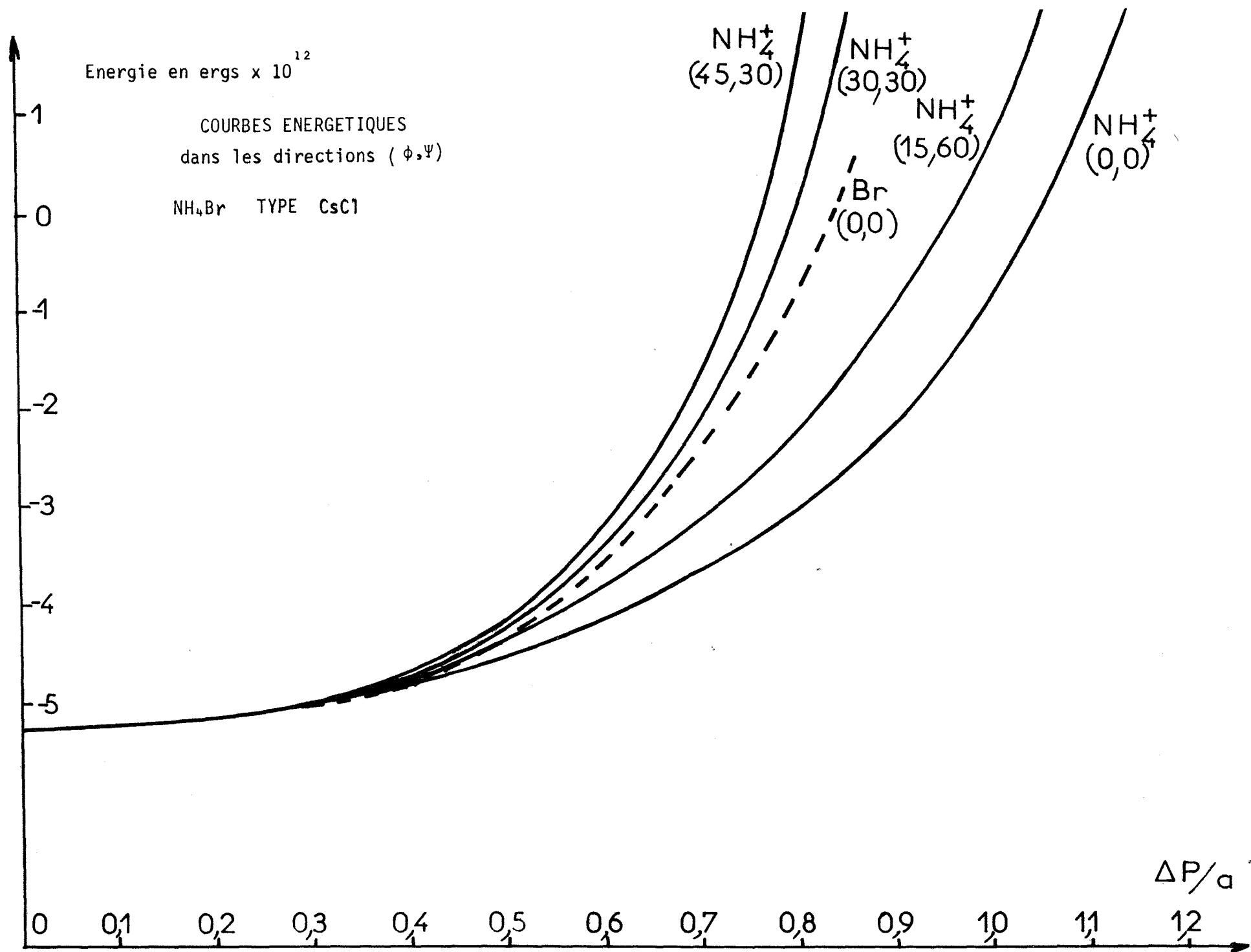
GRAPHE 2



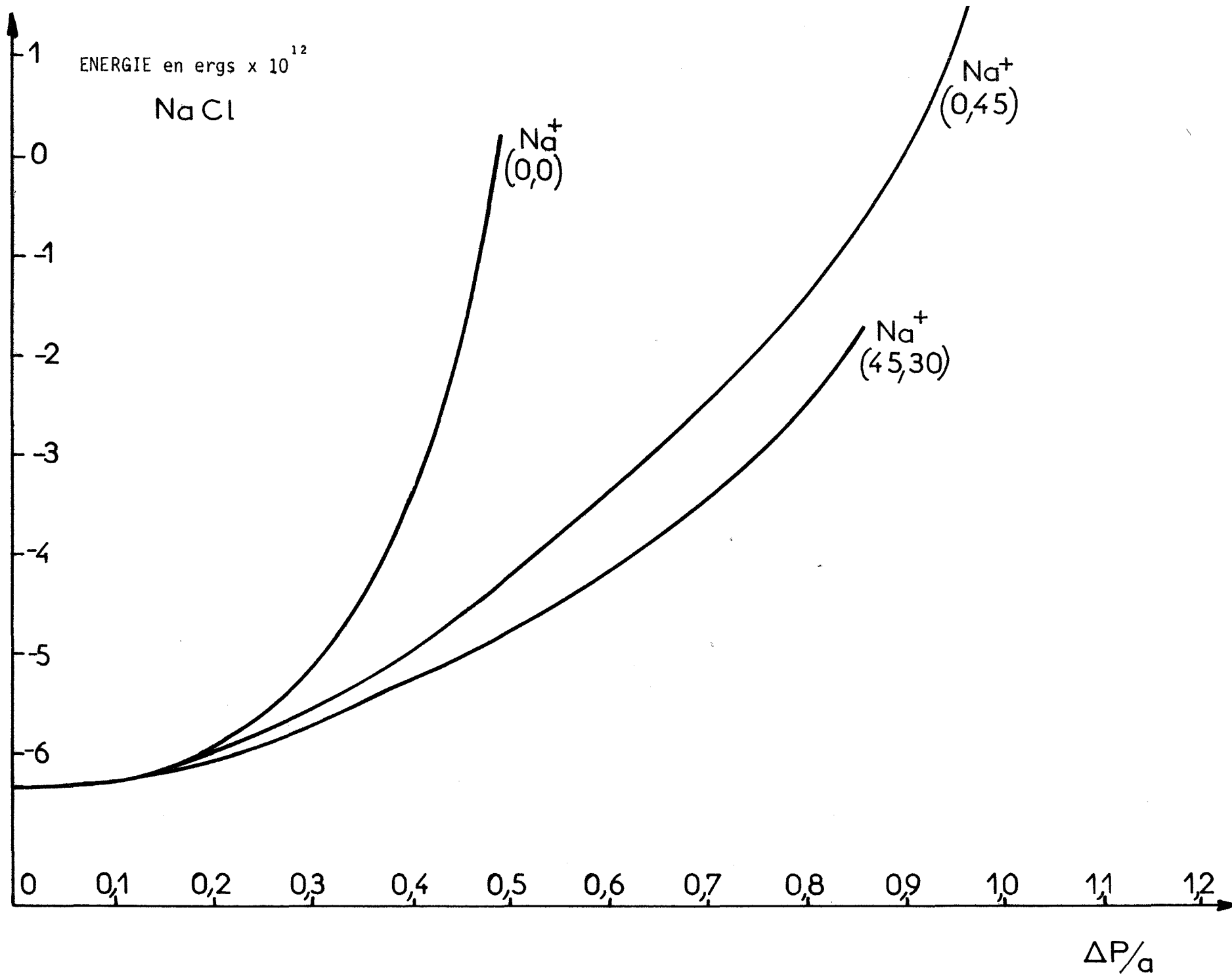
GRAPHE 3



GRAPHE 4



GRAPHE 5



GRAPHE 6

IV - MESURE EXPERIMENTALE DE L'ECART QUADRATIQUE MOYEN DE VIBRATION AUX RAYONS X.

Les investigations aux rayons X permettent d'atteindre l'ordre de grandeur des amplitudes des vibrations thermiques d'un ion à l'intérieur du réseau. En effet, la puissance diffractée (43) par unité de longueur d'une raie Debye-Scherrer enregistrée à la distance r de l'échantillon est :

$$(3) \quad dI = I_0 \times r_e^2 \times \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \times \frac{1}{16\pi r \sin^2 \theta \cos \theta} \times \lambda^3 \times F_{hkl}^2 \times n \times \frac{1}{V_c} \times D \times dV$$

I est l'intensité par unité de surface du faisceau incident, θ l'angle de Bragg, $r_e^2 = 7,9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$, F_{hkl} est le facteur de structure du plan hkl , n le facteur de multiplicité correspondant, V_c le volume de la maille cristalline.

$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$ et $\frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta}$ sont respectivement les facteurs de polarisation et de Lorentz pour un diagramme Debye-Scherrer. Enfin D est le facteur de température de Debye-Waller qui est fonction de l'écart quadratique moyen des vibrations des ions.

En faisant le rapport des intensités expérimentales I_{exp} aux intensités théoriques calculées sans le facteur de Debye-Waller pour chacune des raies hkl , nous obtenons un écart quadratique moyen de l'amplitude de vibration des ions, soit :

$$I_{\text{exp}}/I_{\text{th}} = K \exp\left(-16\pi^2 \frac{\sin^2 \theta}{3\lambda^2} \Delta X^2\right)$$

En lissant linéairement $\log(I_{\text{exp}}/I_{\text{th}})$ en fonction de $\sin^2 \theta / \lambda^2$ nous obtenons une droite de pente ΔX^2 .

Ce calcul n'est permis que si nous connaissons les valeurs numériques des diverses grandeurs intervenant dans la formule (3). Des facteurs de diffusion interviennent dans le facteur de structure F_{hkl} du plan h,k,l . Ainsi :

$$F_{hkl} = \sum_r f_r \exp \left[-2\pi i (hx_r + ky_r + lz_r) \right]$$

f_r est le facteur de diffusion de l'ion r dont les coordonnées dans la maille sont x_r, y_r, z_r . Si f_+ et f_- sont les facteurs de diffusion des ions positifs et négatifs nous avons pour

la structure CsCl $F_{hkl}^2 = A [f_+ + (-1)^{h+k+l} f_-]^2$

la structure NaCl $F_{hkl}^2 = B [f_+ + (-1)^h f_-]^2$

Les facteurs de diffusion dépendent de la longueur d'onde et de l'angle de diffraction. Leurs valeurs sont répertoriées dans les Tables Internationales de Cristallographie. Elles ne sont cependant pas déterminées pour chacun des constituants ioniques. Ainsi pour Cs^+ et NH_4^+ les facteurs de diffusion ne sont pas donnés. Nous indiquons la façon dont nous les avons déterminés dans l'annexe I.

Les valeurs de ΔX ainsi obtenues sont données dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Composés	CsCl	NH_4Cl	NH_4Br	NaCl
$\Delta X (\text{\AA})$	0,43	0,28	0,38	0,29

Nous pouvons affiner le calcul des moyennes quadratiques des déplacements des ions positifs et négatifs de manière à ajuster les intensités théoriques aux intensités expérimentales le plus étroitement possible. Pour un corps simple, le facteur de Debye est de la forme :

$$D = \exp(-2M) \text{ avec } M = \frac{8\pi^2 \sin^2 \theta}{3\lambda^2} \Delta X^2$$

Pour un composé donné, nous affectons à chaque facteur de diffusion f_+ et f_- le facteur correctif de Debye-Waller.

$$D_+ = \exp(-M_+) \quad \text{et} \quad D_- = \exp(-M_-)$$

avec

$$M_{\pm} = \frac{8\pi^2 \sin^2 \theta}{3\lambda^2} \Delta X_{\pm}^2$$

Le calcul des déplacements ΔX_+ et ΔX_- se fait en minimisant la fonction

$$\Psi = \sum_L [Y(L) - KHI(L)]^2$$

La somme est faite sur toutes les raies du cliché Debye-Scherrer, avec :

$$Y(L) = \frac{\text{Intensités expérimentales}}{\text{Facteur de polarisation} \times \text{Facteur de Lorentz}}$$

et
$$KHI(L) = K[f_{+}D_{+} + (-1)^{\lambda} f_{-}D_{-}]^2$$

λ est égal à $h+k+1$ ou à h suivant que le composé étudié est du type CsCl ou NaCl.

Nous ajustons les paramètres ΔX^{+} , ΔX^{-} et K de manière que Ψ soit minimum. Pour cela nous déterminons nos valeurs en les égalisant à celles données par lissage de la fonction (4). Nous posons donc :

$$\Delta X_{+} = \Delta X_{-} = \Delta X$$

Les pas de variation de ΔX^{+} , ΔX^{-} et K sont inversement proportionnels au module de la tangente à la fonction Ψ au point $(\Delta X_{+}, \Delta X_{-}, \Delta K)$. Les résultats sont résumés dans le tableau V.

Les moyennes quadratiques des déplacements peuvent être aussi obtenues à partir de la théorie de la chaleur spécifique des solides. Ainsi en exprimant ΔX en Å, nous avons :

$$\Delta X_{D_{\pm}}^2 = \frac{424}{M_{\pm} \theta_{\pm}} \times \frac{T}{\theta_{\pm}} \left[\frac{1}{4} \frac{\theta_{\pm}}{T} + \phi \left(\frac{\theta_{\pm}}{T} \right) \right] \quad (5)$$

M_{\pm} est la masse atomique de l'ion considéré ; θ_{\pm} la température de Debye correspondante, est calculée à partir des variations d'énergie dans le réseau.

$$\theta_{\pm} = \frac{h\nu_{\pm}}{k}$$

k est la constante de Boltzmann, h la constante de Planck.

TABLEAU V

Composés	CsCl	NH ₄ Br	NH ₄ Cl	NaCl
$\Delta X_{+}(\text{Å})$	0,44	0,95	0,94	0,40
$\Delta X_{-}(\text{Å})$	0,60	0,40	0,33	0,30
$\theta_{+} \text{ }^{\circ}\text{C}$	86	158	170	170
$\theta_{-} \text{ }^{\circ}\text{C}$	110	76	119	132
$\Delta X_{D+}(\text{Å})$	0,36	0,54	0,50	0,44
$\Delta X_{D-}(\text{Å})$	0,55	0,54	0,51	0,46

Pour la mesure des intensités des raies expérimentales, nous avons utilisé un diffractomètre "C.G.R. Theta 60" équipé d'un compteur proportionnel. La raie K_{α} du cuivre ($\lambda = 1.5404 \text{ \AA}$) est sélectionnée par un monochromateur à cristal courbe. Sur le goniomètre est monté un four à résistance de Kanthal (licence C.N.R.S., Invention Barret-Gerard) permettant de travailler sous une température régulée par un dispositif de "tout ou peu" commandé par un thermocouple placé à l'intérieur du four. Le défilement du diagramme est effectué très lentement (vitesse angulaire de 1° pour 20 mn) de façon à obtenir des surfaces de raies importantes. Le contour de ces raies est décalqué sur du papier fort et homogène ce qui nous permet de procéder à la mesure relative des surfaces par pesée.

Les courbes isoénergétiques donnent des amplitudes maximales de l'ordre de $0,6 \text{ \AA}$ dans le cas des structures étudiées du type CsCl et de $0,4 \text{ \AA}$ dans le cas de chlorure de sodium. Au-delà de ces limites l'approximation de l'oscillateur harmonique n'est plus valable. Les valeurs trouvées dans le tableau IV, en admettant que tous les ions vibrent de la même façon, sont donc compatibles avec l'approximation harmonique.

Le tableau VI montre une comparaison des intensités expérimentales obtenues aux rayons X avec celles calculées soit à partir des températures de Debye, soit à partir de l'ajustement linéaire du facteur de Debye-Waller. Ainsi en face de chacun des composés NH_4Br , NH_4Cl , CsCl et NaCl se trouvent situées en lignes les trois différentes intensités des raies du diagramme de rayons X suivantes :

- Intensités I expérimentales
- Intensités I_1 obtenues par notre ajustement du facteur Debye-Waller
- Intensités I_2 calculées à partir des températures de Debye.

(l'intensité de la raie la plus intense est arbitrairement posée à 100 dans les trois cas).

La concordance entre les écarts quadratiques moyens trouvés à partir de notre ajustement et ceux trouvés à partir de la théorie de Debye est bonne dans le cas du chlorure de césium mais médiocre dans le cas des chlorure et bromure d'ammonium. Il est cependant à noter que dans le cas de NH_4Br , les intensités théoriques ajustées I_1 se rapprochent beaucoup mieux des intensités expérimentales I que celles calculées à partir des températures de Debye I_2 comme le montre le tableau VI qui contient de même les cas des chlorures d'ammonium et césium.

TABLEAU VI - COMPARAISON DES INTENSITES THEORIQUES ET EXPERIMENTALES.

NH ₄ BR	I	68	100	16	17	21	25	6	8	7	4	2	3
	I1	66	100	14	12	22	18	4	7	4	3	1	2
	I2	49	100	7	11	8	14	3	2	2	1	0,3	0,3
NH ₄ Cl	I	23	100	4	7	5	23	5	3	5	4	2	1
	I1	29	100	7	9	12	12	3	4	3	2	0,5	1
	I2	10	100	1	9	1	11	2	0,2	2	0,0	0,2	0,0
CsCl	I	45	100	13	17	14	25	6	5	8	2	2	1
	I1	45	100	10	13	14	19	4	4	4	2	0,5	1
	I2	43	100	10	14	17	22	5	6	6	3	1	2
NaCl	I	13	100	55	2	15	6	1	11	7	1	2	1
	I1	12	100	52	3	14	5	1	11	7	1	2	2
	I2	10	100	45	1	10	3	0,2	6	3	0,1	0,6	0,1

Les valeurs des écarts ΔX_+ , ΔX_- sont plus importantes que dans le cas du tableau IV, elles dépassent même la valeur limite de l'approximation d'harmonicité dans le cas de l'ion ammonium. Il est à remarquer que l'ion ammonium a une amplitude de vibration plus importante que celle des ions chlorure ou bromure beaucoup plus lourds. Les écarts quadratiques moyens obtenus à partir de la théorie de Debye ne donnent pas ce résultat, ce dont nous pouvons nous attendre a priori.

V - CONCLUSION.

L'exploration du puits de potentiel autour d'un ion permet donc de connaître dans quelles limites l'approximation de l'oscillateur harmonique est valable. Si nous admettons une amplitude de vibration identique pour chacun des ions, cette approximation est justifiée. Cependant il est naturel de penser que pour des composés comme les chlorure et bromure d'ammonium, l'ion ammonium est plus mobile que les anions. Ainsi l'approximation harmonique devient douteuse en ce qui concerne le cation. En revanche, l'hypothèse d'harmonicité s'applique bien au chlorure de césium. De plus, le tracé des courbes isoénergétiques rend compte des directions de vibration des ions, le long des axes de la maille dans le cas des cristaux du type CsCl, le long des diagonales principales dans le cas de NaCl. Les mouvements des ions à l'intérieur d'une maille peuvent être d'amplitude relativement plus importante dans les cristaux du type CsCl que dans le cas des cristaux du type NaCl. La méthode aboutit en outre à la détermination de fréquences optiques de vibration en bonne concordance avec les mesures à infrarouge. Nous en déduisons une estimation des températures de Debye des ions à l'intérieur du réseau. Leurs applications à la formule de Debye (5) permettant de calculer les écarts quadratiques moyens de vibration de chacun des ions donnent des résultats moins satisfaisants que ceux obtenus à partir des diagrammes de rayons X. Les intensités théoriques s'ajustent bien mieux aux intensités expérimentales que celles calculées à partir du facteur de Debye-Waller déduit de la théorie de Debye.

A la température de transition, les énergies réticulaires des deux formes allotropiques α et β du même composé sont sensiblement égales à 3 % près en valeur absolue. Ces résultats obtenus malgré des constantes de répulsion délicates à évaluer confirment que les forces de Van der Waals ont un rôle modeste non seulement dans l'étude du réseau à l'équilibre mais aussi dans celle des variations d'énergie réticulaire au cours de faibles déplacements.

Sur les courbes énergétiques du graphe 1, la position interstitielle est matérialisée par le point (1,0) sur l'axe des abscisses. En présence d'une lacune au point central, l'énergie potentielle de l'ion interstitiel est de l'ordre de -6 ou -5×10^{-12} erg.; au-delà son énergie augmente ne laissant prévoir aucun domaine de stabilité d'énergie inférieure à zéro. Ainsi les bords abrupts du puits de potentiel montrent qu'il est difficile de concevoir la formation d'interstitiels avec une énergie inférieure à l'énergie réticulaire. Nous allons donc considérer dans le chapitre suivant la possibilité de formation de lacunes, d'énergie potentielle bien inférieure à celle des ions

interstitiels éventuels. Nous adapterons notre méthode basée sur le calcul discret des contributions anionique et cationique aux interactions entre les ions au cas de la formation d'une lacune chargée. Nous chercherons quelle configuration de ses plus proches voisins lui donnera une énergie potentielle minimum compatible avec son existence.

ANNEXE I

Facteurs de diffusion des ions Cs^+ et NH_4^+

I - FACTEUR DE DIFFUSION DE L'ION CESIUM f_{Cs^+}

Nous supposons que le facteur de diffusion f_{Cs^+} se comporte vis-à-vis de $f_{\text{Cs}55}$ et $f_{\text{Xe}54}$ comme f_{Rb^+} se comporte avec $f_{\text{Rb}37}$ et $f_{\text{Kr}36}$ (voir la courbe VII) ces cinq dernières grandeurs étant données par les Tables Internationales de Cristallographie.

De l'examen des courbes $f_{\text{Rb}37}$, f_{Rb^+} et $f_{\text{Kr}36}$ il résulte que :

- f_{Cs^+} est égal à 54 pour $\sin \theta = 0$;
- pour $\sin \theta / \lambda$ supérieur à 0,15 la courbe f_{Cs^+} est pratiquement confondue avec $f_{\text{Cs}55}$;
- la courbe de f_{Cs^+54} est obtenue par interpolation à partir de la formule :

$$\frac{f_{\text{Rb}37} - f_{\text{Kr}36}}{f_{\text{Cs}55} - f_{\text{Xe}54}} = \frac{f_{\text{Rb}^+} - f_{\text{Kr}36}}{f_{\text{Cs}^+} - f_{\text{Xe}54}}$$

avec :

$$0 < \frac{\sin \theta}{\lambda} < 0,15$$

Les valeurs de f_{Cs^+} en fonction de $\sin \theta / \lambda$ données dans le tableau IV résultent de ces considérations

$\sin \theta / \lambda$	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,50	0,60
f_{Cs^+}	54	53,2	51	47,9	44,5	41,5	38,7	36,14	33,8	29,8	26,5

II - FACTEUR DE DIFFUSION DE L'ION AMMONIUM $f_{\text{NH}_4^+}$

L'intensité diffusée étant inversement proportionnelle au carré de la masse, nous supposons que seuls les électrons interviennent dans la diffusion des rayons X. L'atome d'azote a la structure du néon, il est alors concevable que pour des petits angles, le facteur de diffusion de NH_4^+ est peu différent du facteur de diffusion $f_{\text{Ne}10}$. Pour les grands angles l'énergie diffusée provient plus des électrons internes et beaucoup moins des électrons externes plus libres.

Donc pour l'ion ammonium, la majeure partie de l'énergie diffusée est celle des électrons internes de l'azote, les 8 électrons externes un peu plus liés que dans le néon diffuseraient un peu plus d'énergie si bien que pour un angle $\sin \theta/\lambda$ le facteur de diffusion est légèrement sous estimé. D'où le tableau V.

$\sin \theta/\lambda$	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,50	0,60
$f_{\text{NH}_4^+}$	10	9,83	9,36	8,66	7,82	6,94	6,09	5,31	4,62	3,54	2,72

CHAPITRE 111

CRISTAL IMPARFAIT : PRESENCE DE DEFAUTS DE SCHÖTTKY.

=====

I - BIBLIOGRAPHIE.

Grâce à leur structure simple, les halogénures alcalins ont joué un grand rôle dans le développement de la théorie des défauts ponctuels. En se basant sur le modèle de cohésion de Born-Mayer, il est possible d'étendre les calculs énergétiques à la détermination de l'énergie de formation des défauts à l'intérieur du réseau.

Ainsi JOST (44) établit la possibilité d'existence des modèles de défauts intrinsèques de Frenkel et Schottky en donnant des valeurs raisonnables de leurs énergies de formation malgré les fortes énergies de cohésion des cristaux ioniques. Il part de l'idée que l'enlèvement d'un ion au sein du réseau modifie le voisinage de la lacune ainsi créée. Le réseau en se polarisant induit un potentiel électrostatique Φ , au centre de la lacune, dont il faut tenir compte. Par conséquent, le travail W_H nécessaire au déplacement d'un ion est :

$$W_H = W_L - 1/2 e^1 \Phi$$

W_L étant l'énergie réticulaire et e la charge de l'ion.

Dans son calcul du potentiel électrostatique Φ , Jost considère la lacune comme une cavité sphérique de rayon R dans un milieu continu de constante diélectrique K . Le potentiel, au centre de la lacune, dû à la polarisation, est donné par l'expression suivante :

$$\Phi = \int_R^\infty \frac{P}{r^2} 4\pi r^2 dr = \left(1 - \frac{1}{K}\right) \frac{e}{R}$$

La difficulté est de déterminer R . En prenant une détermination de R de l'ordre de la distance interatomique, il trouve une énergie de polarisation d'environ 2,5 eV pour les halogénures alcalins.

La plupart des autres méthodes permettent le calcul de la configuration des ions autour de la lacune améliorant un peu la représentation de Jost. Ils s'appuient pour cela sur les travaux originaux de MOTT et LITTLETON (45) qui étudièrent les cristaux ioniques du type NaCl. Leur méthode revient à diviser le réseau en deux régions ; la région I comprend le voisinage immédiat du défaut, dans ce cas, les ions sont considérés individuellement les uns des autres d'une manière discrète ; la région II est constituée du reste du cristal, les ions sont suffisamment éloignés du défaut central pour pouvoir l'assimiler à un milieu

continu. Cette méthode fut surtout appliquée aux lacunes de Schottky. Chacun des ions du modèle est décrit par son déplacement à partir de sa position d'équilibre dans le cristal parfait et par son moment dipolaire induit.

LIDIARD et BOSWARVA (34) utilisent ce principe de diviser le réseau en deux régions pour calculer les énergies de formation de défauts Schottky d'un grand nombre de cristaux ioniques de structure du type NaCl. Pour eux, la fonction énergie du solide contient des termes électrostatiques provenant des interactions entre les charges ioniques et les dipôles et des termes d'interaction à courte distance tels que la répulsion et les énergies attractives de Van der Waals. Ils considèrent que, dans la région I, les forces mises en jeu sont fortement anharmoniques, les déplacements et moments dipolaires des ions correspondants sont x_i et m_i ; dans la région II, ceux-ci, notés ξ_r et μ_v respectivement, sont suffisamment petits pour pouvoir employer l'approximation harmonique. Ainsi l'énergie du défaut de configuration est de la forme :

$$W_0 = W_1 + W_2(x, m) + W_3(x, m ; \xi, \mu) + W_4(\xi, \mu)$$

W_1 est l'énergie du défaut dans un réseau rigide non polarisable. Les autres termes représentent la variation d'énergie après relaxation et polarisation du réseau. $W_2(x, m)$ est la variation d'énergie de la région I seule. $W_3(x, m ; \xi, \mu)$ est l'énergie d'interaction entre les régions I et II. $W_4(\xi, \mu)$ est l'énergie de la région II seule.

Ils déterminent, en fonction de x , les paramètres d'équilibre m, μ et ξ . Le déplacement x cherché doit minimiser la fonction W_0 . Ils montrent que cette énergie dépend des différentes formes des termes d'énergie répulsive adoptés. Ils la prennent soit sous la forme exponentielle des distances interioniques, soit sous la forme d'un potentiel en r^{-12} plus apte à décrire, selon VERWEY, les interactions répulsives dans les halogénures alcalins moléculaires et qu'ils appliquent dans le cas des solides ioniques.

Ils tiennent compte, en outre, du fait que la lacune est aussi une singularité élastique à l'intérieur du réseau. Ils pensent ainsi améliorer la description de la région II en la considérant comme un milieu élastique isotrope et continu dans lequel l'ion à distance r subirait un déplacement radial supplémentaire de $\frac{kr_0^3}{r^2}$, r_0 étant la distance entre plus proches voisins, la constante k mesure la force élastique de la lacune. Ceci permet d'obtenir plus

d'homogénéité entre les déplacements de la région I et la région II.

Enfin la distribution électronique autour des ions n'est pas tout à fait sphérique, il existe une déformation dipolaire dont l'effet est introduit dans le modèle en diminuant la charge des ions. Cette charge effective est calculée à partir des équations de Szigeti signalées dans le chapitre précédent.

Ces calculs ont été discutés et repris par de nombreux auteurs. PANTALONI, BIZOUARD et GAUNE (46) modifient la manière de faire intervenir les phénomènes d'élasticité, ils obtiennent ainsi un meilleur ajustement des énergies de formation de défauts Schottky pour les ions posés de structure cubique face centrée tels que NaCl, KCl et LiCl. RAO et RAO (47) utilisent des termes de Van der Waals donnant des énergies correspondantes plus importantes. Les valeurs des énergies de formation trouvées se rapprochent plus des valeurs expérimentales connues. Ils étendent leur méthode à la structure cubique simple du chlorure de césium aboutissant à une bonne concordance avec l'expérience.

A côté de ces travaux basés sur ceux de Mott et Littleton, d'autres études furent faites sur l'énergie de formation de lacune. PATHAK et VASAVADA (48) trouvent empiriquement une corrélation entre l'énergie de formation d'un défaut de Schottky W_s , le volume molaire V , la compressibilité χ ; soit pour des cristaux ioniques du type NaCl :

$$W_s \text{ (eV)} = \frac{3.4 \times 10^{-13} V}{\chi}$$

MULLEN (49) donne une expression de W_s à l'aide des constantes diélectrique et élastique du solide.

$$W_s = W_L - \left[\frac{8.27 e^2}{K r_o^4} \right] \left\{ \alpha_+ + \alpha_- + \frac{2e^2}{k_s} \left(1 - \frac{1}{K} \right) \right\}$$

W_L est l'énergie réticulaire, K la constante diélectrique, r_o la distance entre plus proches voisins, α_+ et α_- les polarisabilités électroniques des ions positifs et négatifs, k_s une constante élastique.

CONCLUSION :

En dehors des formules empiriques obtenues par corrélation, la plupart des études sont basées sur les travaux de Mott et Littleton. Ils tiennent essentiellement compte de la polarisation du milieu. LIDIARD et BOSWARVA étudient

de façon extrêmement complète la méthode dans le cas des cristaux de structure du type NaCl. En dehors des diverses expressions employées pour la répulsion, ils introduisent de nombreux termes correctifs tels que la déformation dipolaire ou bien tels que ceux résultant des déformations élastiques. Cette manière de procéder alourdit considérablement le modèle. La détermination des différents termes énergétiques nécessite le calcul de nombreuses constantes, parfois même à partir de formules très empiriques comme celles de l'élasticité. Tout ceci entraîne, en fait, beaucoup plus d'erreurs dans la théorie du réseau ionique que s'il n'était pas tenu compte des termes correspondants. Il est illusoire d'espérer actuellement des déterminations à moins de 10% en valeur relative. De plus la considération de phénomènes élastiques modifie le modèle du réseau ionique de départ en prenant l'hypothèse d'un milieu continu. MULLEN, d'ailleurs, préfère changer complètement de modèle et fonder son raisonnement sur un modèle de nature entièrement élastique. Toutes ces études furent faites sur les cristaux ioniques du type NaCl. RAO et RAO, en revanche, déterminent l'énergie de formation du défaut Schottky dans le chlorure de césium ; mais ils utilisent des termes de Van der Waals dont les valeurs sont plus importantes que dans le cas de LIDIARD et BOSWARDA. Cette manière de procéder va à l'encontre de notre hypothèse que les termes de Van der Waals sont négligeables devant les termes répulsifs et coulombiens et que l'introduction des constantes qu'ils contiennent entraînent des erreurs supplémentaires qu'il est prudent d'éviter.

Nous proposons donc d'étendre notre calcul énergétique au cas des défauts Schottky en adaptant la théorie de Mott et Littleton à notre méthode. Nous déterminerons la configuration d'équilibre des ions autour des lacunes anionique et cationique et nous en déduirons les énergies de formation des défauts Schottky dans le cas des composés de structure cubique comme le chlorure de césium et les bromure et chlorure d'ammonium.

II - LA THEORIE DE MOTT ET LITTLETON.

L'enlèvement d'un ion de charge q de son site introduit une lacune L dans le réseau dont la charge induite est :

$$Q_L = -q$$

Ce défaut ponctuel perturbe le réseau en entier ; les ions se déplacent et prennent de nouvelles positions d'équilibre par rapport à leur site qu'il est possible de déterminer. Sous l'effet de la charge Q_L , le milieu se polarise et le champ E créé à la distance r a pour expression :

$$E = \frac{Q_L}{4\pi r^2 \epsilon}$$

ϵ étant la constante diélectrique du milieu.

Compte tenu que :

$$\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi) \quad \text{avec } \chi = \frac{1}{\epsilon_0} P/E$$

il s'en déduit le vecteur polarisation :

$$\vec{P} = \frac{\vec{r}}{4\pi\epsilon_0 r^3} Q_L \left(1 - \frac{\epsilon_0}{\epsilon} \right)$$

dont le module est :

$$P = \frac{1}{4\pi r^2} Q_L \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r} \right)$$

ϵ_r est la permittivité relative du milieu.

MOTT et LITTLETON font l'hypothèse que la polarisation provient, d'une part, de la polarisation P_0 due aux dipôles induits sur les ions et, d'autre part, de la polarisation P_1 due aux déplacements $\pm x$ des ions. Si f est la constante de force due au recouvrement de chaque ion, les moments induits μ_1 et μ_2 ont pour expression :

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \alpha_1 \left[E + \frac{4\pi}{3} (P_0 + \gamma P_1) \right] + e^2/f \left[E + \frac{4\pi}{3} (P_1 + \gamma P_0) \right] \\ \mu_2 &= \alpha_2 \left[E + \frac{4\pi}{3} (P_0 + \gamma P_1) \right] + e^2/f \left[E + \frac{4\pi}{3} (P_1 + \gamma P_0) \right] \end{aligned}$$

α_1 et α_2 sont les polarisabilités de chaque ion, γ est un coefficient qui tient compte du recouvrement entre plus proches voisins. Posant que :

$$\beta_1 = \frac{\alpha_1}{a^3} ; \beta_2 = \frac{\alpha_2}{a^3} ; \beta = \frac{e^2}{fa^3} \frac{E + 4\pi/3 (P_o + \gamma P_1)}{E + 4\pi/3 (P_1 + \gamma P_o)}$$

il s'en suit que :

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{\beta + \beta_1}{\beta + \beta_2}$$

β est appelé polarisabilité de déplacement.

$$\text{Or } \frac{E + 4\pi/3 (P_o + \gamma P_1)}{E + 4\pi/3 (P_1 + \gamma P_o)} \text{ étant sensiblement égal à l'unité, il suf-}$$

fit de connaître les paramètres α_1 , α_2 , f et a pour calculer le rapport des moments induits. Il est donc possible de calculer les moments dipolaires en chaque point du réseau à partir du système d'équations qui suit :

$$P = N (\mu_1 + \mu_2)$$

$$\mu_1/\mu_2 = (\beta + \beta_1) / (\beta + \beta_2)$$

N est le nombre de paires d'ions par unité de volume.

Il s'en suit que :

$$\mu_1 = \frac{P}{2N} \frac{\beta + \beta_1}{1/2 (\beta_1 + \beta_2) + \beta}$$

$$\mu_2 = \frac{P}{2N} \frac{\beta + \beta_2}{1/2 (\beta_1 + \beta_2) + \beta}$$

avec :

$$P = \frac{Q_L}{4\pi r^2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r} \right)$$

Dans les cas respectifs des structures du type NaCl et CsCl, N est égal à $4/a^3$ et $1/a^3$. Il est alors possible de définir un moment induit par le déplacement égal à :

$$\mu = M' \frac{Q_L}{2Nr^2} \quad \text{avec } M' = \frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r} \right) \frac{\beta}{1/2 (\beta_1 + \beta_2) + \beta}$$

Si Q_{IJK} et \vec{x}_{IJK} sont respectivement la charge et le déplacement de l'ion I,J,K nous pouvons écrire :

$$\mu = Q_{IJK} \times x_{IJK}$$

\vec{P} , $\vec{\mu}_1$, $\vec{\mu}_2$ ayant la même direction que le vecteur \vec{r} , \vec{x}_{IJK} a la même direction, d'où :

$$x_{IJK} = \frac{Q_L}{Q_{IJK}} \frac{M'}{2Nr^2}$$

Mott et Littleton considèrent un réseau ionique du type NaCl. Ils le séparent en deux parties. La partie I est constituée des plus proches voisins dont les moments μ et les déplacements x ne peuvent pas être calculés par la théorie électrostatique des milieux continus. La partie II comprend le reste du cristal dont les ions ont des moments et des déplacements calculables par la théorie des milieux polarisés.

La détermination de μ et x se fait en supposant un déplacement x dans la direction des arêtes de la maille. La somme des forces induites sur un plus proche voisin doit être nulle à l'équilibre ; le moment μ est calculé à partir des forces électrostatiques correspondantes. Ils résolvent donc par approximations successives le système d'équations suivant :

$$F_c + F_r = 0$$

$$\mu_{1,2} = \beta_{1,2} F_e / Q_{1,2}$$

$\beta_{1,2}$ et $Q_{1,2}$ sont les polarisabilités et charges des ions 1,2 plus proches voisins.

Mott et Littleton obtiennent une bonne précision dans le cas de NaCl, KCl et KBr. Nous prendrons comme base cette méthode pour déterminer les configurations ioniques autour des lacunes dans le cas des structures du type CsCl. Nous modifierons cependant la méthode pour utiliser l'algorithme de coordination et simuler à l'ordinateur la relaxation autour de la lacune.

III - CALCUL DE LA CONFIGURATION IONIQUE AUTOUR DES LACUNES

POUR LES CRISTAUX DU TYPE CsCl.

Nous divisons comme dans le paragraphe précédent le réseau en deux régions, d'un côté, la lacune et ses plus proches voisins de moment dipolaire N ayant subi une dilatation locale x , d'un autre côté le reste du cristal où chaque ion (I,J,K) a un moment induit proportionnel au module du vecteur polarisation soit :

$$m = Ma^3 Q_L / 2R^2$$

R est la distance de la lacune à l'ion considéré. M , suivant que l'ion à distance R est un anion ou un cation, est égal à :

$$\frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r} \right) \frac{\beta + \beta_1}{1/2(\beta_1 + \beta_2) + \beta} \quad \text{et} \quad \frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r} \right) \frac{\beta + \beta_2}{1/2(\beta_1 + \beta_2) + \beta}$$

son déplacement par rapport au site d'équilibre dans un réseau parfait est :

$$x_{IJK} = \frac{Q_L}{Q_{IJK}} \frac{a^3}{2R^2} M'$$

Les constantes physiques en ues cgs utilisées sont rassemblées dans le tableau I. L'indice 1 concerne l'ion positif, le 2 l'ion négatif. Nous avons utilisé les valeurs de TESMAN (50) pour la polarisabilité des ions.

TABLEAU I : CONSTANTES PHYSIQUES NECESSAIRES AU CALCUL DE L'ENERGIE DE POLARISATION.

Composés	CsCl	NH ₄ Br	NH ₄ Cl
β_1	0,044	0,030	0,034
β_2	0,039	0,044	0,049
β	0,137	0,133	0,138
$\epsilon_r(12)$	7,3	7,1	7

La polarisabilité de déplacement ($\beta = e^2/fa^3$) est calculée directement par l'approximation harmonique résultant du mouvement des ions autour de leur position d'équilibre. Les autres méthodes déduisent cette constante des expressions des énergies électrostatique et répulsive classiques plus imprécises que celles déterminées par notre calcul.

Pour calculer x et μ , nous déterminons les forces agissant sur les plus proches voisins de la lacune pour un déplacement donné $\vec{x}(x_I, x_J, x_K)$. Les différentes forces agissant sur un des ions plus proches voisins sont de trois ordres :

$$\text{- les forces électrostatiques : } \vec{f}_e = \sum_N \frac{q'q(N)}{r'^3} \vec{r}'$$

où q' est la charge de voisin considéré, $q(N)$ la charge de l'ion N et r' sa distance à l'ion voisin ;

$$\text{- les forces répulsives : } \vec{f}_{rep} = \left(\frac{\partial W_R}{\partial a/2\partial I} \quad \frac{\partial W_R}{\partial a/2\partial J} \quad \frac{\partial W_R}{\partial a/2\partial K} \right)$$

W_R est l'énergie répulsive de l'ion voisin dont l'expression est donnée dans le chapitre précédent.

- les forces de polarisation sont calculées à partir du potentiel de polarisation V_p induit par les moments dipolaires sur chacun des ions, soient :

$$V_{pV} = \sum_N \mu(N) \frac{\cos(\vec{\mu}, \vec{r}')}{r'^2}$$

où N parcourt les 7 autres plus proches voisins de la lacune.

$$\text{et } V_p = \sum_N MQ_L a^{3/2R^2} \frac{\cos(\vec{m}, \vec{r}')}{r'^2}$$

où N se trouve dans la région où la théorie de la polarisation électrostatique est applicable.

En dérivant par rapport aux axes de coordonnées, nous obtenons les différentes composantes des forces de polarisation :

$$\vec{f}_p = \left(-\frac{2}{a} \frac{\partial V_p}{\partial I}, -\frac{2}{a} \frac{\partial V_p}{\partial J}, -\frac{2}{a} \frac{\partial V_p}{\partial K} \right)$$

Le moment μ des plus proches voisins se déduit de l'équation suivante :

$$\vec{\mu} = \frac{\alpha}{q'} (\vec{f}_p + \vec{f}_e)$$

où α est la polarisabilité correspondante. \vec{f}_p est calculée explicitement en

fonction de \vec{u} , par conséquent cette dernière grandeur peut être déterminée en fonction du déplacement x (x_I, x_J, x_K).

Nous en déduisons l'énergie du plus proche voisin de la lacune en fonction du déplacement :

$$W(\vec{x}) = W_C + W_R + 1/2 Q' V_p$$

La configuration d'équilibre est celle qui rend $W(\vec{x})$ minimum.

Notre étude aboutit aux résultats suivants :

- Dans le cas des cristaux du type CsCl, la formation d'une lacune est accompagnée d'une dilatation des plus proches voisins dans la direction des diagonales principales de la maille cubique.

- Les déplacements $|\vec{x}_0|$ donnant la configuration ionique d'énergie minimale autour de la lacune sont de l'ordre de $0.25 r_0$, r_0 étant la distance entre les plus proches voisins dans le réseau parfait. Ce désordre local est important, il s'accompagne d'un rapprochement des seconds plus proches voisins d'une distance d'environ $0.05 r_0$. Le domaine d'harmonicité s'étendant jusqu'à $0.17 r_0$, il s'en suit que les déplacements des premiers plus proches voisins sont fortement anharmoniques. Cela justifie a posteriori la division du cristal en 2 régions, la région I plus proche voisine où toutes les interactions sont anharmoniques et la région II où les interactions sont proportionnelles aux variations de distances relatives des divers ions induisant un potentiel de polarisation sur la lacune.

Il se crée donc autour du défaut une configuration ionique tendant vers la forme d'une sphère. Cette constatation confirme l'hypothèse de base de Jost qui représente une lacune comme une cavité sphérique.

Le tableau II donne les différentes valeurs de x_0 pour les composés cubiques simples tels que les chlorures d'ammonium et de césium et le bromure d'ammonium, l'unité étant la distance entre plus proches voisins dans le cristal parfait.

TABLEAU II : DILATATION DES PLUS PROCHES VOISINS DE LA LACUNE.

Composé	NH ₄ Cl		NH ₄ Br		CsCl	
lacune	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Br ⁻	Cs ⁺	Cl ⁻
Voisin	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Br ⁻	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	Cs ⁺
dilatation	0,26	0,24	0,25	0,23	0,23	0,22
μ en 10 ⁻¹⁸ ues cgs	0,1	0,107	0,104	0,11	0,112	0,108

De l'observation des valeurs du tableau II, il résulte que les anions et les cations se comportent de manière différente. Le rayon ionique apparaît comme un paramètre significatif ; la lacune d'un cation de petite dimension repousse beaucoup plus les voisins de rayons ioniques plus grands que dans le cas contraire . Pour le chlorure de césium où la différence des rayons ioniques est moins grande, la différence de dilatation locale est moins importante.

Connaissant la configuration finale du réseau après la formation d'une lacune, nous pouvons calculer l'énergie mise en jeu au cours de ce processus.

IV - CALCUL DE L'ENERGIE DE FORMATION DES DEFAUTS DE SCHOTTKY.

L'énergie de formation d'un défaut de Schottky W_s est l'énergie nécessaire pour créer à l'intérieur du réseau une lacune anionique et une lacune cationique, celles-ci étant supposées suffisamment éloignées l'une de l'autre pour que leur interaction soit négligeable.

Si W_o^1 et W_o^2 désignent les énergies nécessaires pour éloigner jusqu'à l'infini un cation et un anion initialement situés en leurs sites normaux dans le réseau, nous avons :

$$W_s = W_o^1 + W_o^2 - W_L$$

W_L étant l'énergie réticulaire.

W_o^1 et W_o^2 représentent les différences entre les états initiaux et finaux des sites au moment de la formation des lacunes anionique et cationique. Ces deux termes ont pour expression :

$$W_o^{1,2} = [W_{CN}^{1,2} - W_C^{1,2}] + [W_{RN}^{1,2} - W_R^{1,2}] - W_p$$

Initialement $W_{CN}^{1,2}$ et $W_{RN}^{1,2}$ représentent respectivement l'énergie d'interaction électrostatique et l'énergie d'interaction répulsive entre le cation et l'anion d'une part et le reste du réseau d'autre part. $W_C^{1,2}$ et $W_R^{1,2}$ sont les énergies coulombienne et répulsive du site après relaxation. W_p est l'énergie de polarisation résultant de la formation de la lacune.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III. Dans le cas du chlorure de césium, la valeur trouvée est proche de la valeur expérimentale. Il est à remarquer que RAO et RAO obtiennent la même valeur mais à la suite d'un calcul plus approximatif si bien que leur bonne concordance avec l'expérience peut paraître fortuite. Ils déterminent $W_o^{1,2}$ par la moyenne des diverses énergies du solide dans un état parfait et un état relaxé. Cela semble difficilement conciliable avec le fait que $W_o^{1,2}$ est l'énergie mise en jeu au cours d'un processus partant d'un état énergétique de départ, celui du réseau parfait, et aboutissant à un état énergétique d'arrivée, celui du réseau perturbé après polarisation et relaxation. De plus leur résultat est obtenu en considérant des termes de Van der Waals, majorés par rapport à ceux de LIDIARD et BOSWARVA. Notre calcul

montre qu'il est inutile de prendre en compte ces forces de Van der Waals pour obtenir une bonne précision en valeur relative.

TABLEAU III : ENERGIES DE FORMATION DE DEFAUTS SCHOTTKY.

Composés	CsCl		NH ₄ Br		NH ₄ Cl	
lacunes	Cs ⁺	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Br ⁻	NH ₄ ⁺	Cl ⁻
$W_{CN}^{1,2} - W_C^{1,2}$ en ergs $\times 10^{12}$	8,93	8,77	9,96	9,32	10,44	9,94
$W_{RN}^{1,2} - W_R^{1,2}$ en ergs $\times 10^{12}$	0,35	0,32	0,43	0,22	0,44	0,30
W_p en ergs $\times 10^{12}$	2,64	2,62	2,67	2,75	2,76	2,85
$W_o^{1,2}$ en ergs $\times 10^{12}$	5,94	5,84	6,86	6,35	7,24	6,79
$W_o^{1,2}$ KJ	358	352	413	382	435	407
$W_o^{1,2}$ Kcal	86	84	99	91	104	97
$W_o^{1,2}$ eV	3,7	3,64	4,27	3,94	4,5	4,2
W_L eV	6,29		6,52		6,73	
W_s eV	1,05		1,7		1,97	
W_s^* eV	1,1 (51)				2,22 (52)	

W_s^* sont les valeurs expérimentales de l'énergie de formation de défaut Schottky.

Dans le cas du chlorure d'ammonium, la valeur de FULLER et PATTEN est à 10 % de notre valeur calculée. Il faut cependant se méfier de conclure car la conduction dans ce composé comme dans le cas du bromure d'ammonium résulterait d'un mécanisme différent de celui du chlorure de césium (53) ; et la valeur expérimentale donnée provient des hypothèses justement faites sur le mécanisme de conduction.

V - CONCLUSION

Le calcul de l'énergie des défauts ponctuels repose sur la connaissance de la configuration des ions autour du défaut envisagé. La formation d'une lacune induit des forces de polarisation qui déplacent les ions voisins de leur site d'équilibre dans un réseau parfait. Seule la variation conjointe des forces répulsive et électrostatique permet une nouvelle stabilisation de ces ions. Ainsi à l'équilibre, le réseau ionique de structure du type CsCl est dilaté de $0.25 r_0$ autour du site vacant (r_0 étant la distance entre deux plus proches voisins dans un réseau parfait). De même les seconds plus proches voisins se rapprochent du centre de la lacune de $0.05 r_0$ faisant tendre l'entière configuration vers une sphère. Le domaine d'harmonicité se limitant à $0.17 r_0$ dans le cas des cristaux ioniques du type CsCl, ces déplacements sont fortement anharmoniques.

Malgré l'hypothèse d'une polarisabilité de déplacement harmonique, la valeur calculée de l'énergie de formation de défauts Schottky du chlorure de césium correspond bien à la valeur expérimentale obtenue par conductivité. Pour le chlorure d'ammonium cette concordance est à 10 % près. Face aux hypothèses élaborées au cours des trois premiers chapitres, cette différence est peu significative.

CHAPITRE IV

DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE CONDUCTIMETRIQUE UTILISE.

=====

La méthode d'exploration du potentiel intercristallin décrite dans les trois premiers chapitres s'applique bien au calcul classique des énergies de réseau. De plus, elle s'avère un instrument efficace pour déterminer l'amplitude de vibration des ions ou encore la configuration d'énergie minimale des lacunes dans les systèmes cubiques de type du chlorure de sodium ou du chlorure de césium.

Cette méthode peut donc être utilisée pour prendre en considération des ions plus complexes tels que l'ion ammonium dans les composés ternaires du chlorure et du bromure d'ammonium.

Ainsi l'exploration du potentiel autour d'un proton dans l'espace intercristallin nous révélera le rôle d'échange qu'il peut jouer dans les équilibres quasi chimiques entre les diverses espèces chargées du réseau.

En outre, ces sels d'ammonium présentent des transformations allotropiques qui seront étudiées en se basant sur les énergies des ions.

La conductimétrie, la dilatométrie et l'absorption infrarouge sont les techniques expérimentales qui servent de support à la deuxième partie de notre travail. Les mesures électriques, ont nécessité la construction d'un équipement particulier qui est largement décrit dans le chapitre présent.

I - TECHNIQUES DE MESURE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DE SELS IONIQUES -

BIBLIOGRAPHIE.

Les sels ioniques sont des solides peu conducteurs dont l'étude électrique pose de nombreux problèmes. En dehors de la difficulté du choix de la méthode, les perturbations de mesure sont multiples. Elles peuvent provenir du mode de préparation de l'échantillon ou des pertes électriques à travers le matériau de construction de la cellule de mesure ou encore de la réalisation plus ou moins parfaite des contacts.

Les méthodes de mesure de la conductivité sont essentiellement électriques ; elles présentent cependant l'inconvénient de risquer d'injecter, par l'intermédiaire des amenées de courant, des porteurs de charge dans le produit étudié. Enfin la question des résistances de contact, ou bien négligeables ou bien constantes au cours du temps, reste difficile à poser ; c'est pourquoi d'autres méthodes où n'intervient aucun contact avec le produit ont été essayées.

I - 1. LES METHODES A COURANT CONTINU

I-1-1. Les méthodes intensité-potentiel :

Deux techniques relativement simples sont employées. Après insertion d'une pastille du produit entre deux électrodes conductrices, un courant constant est injecté à travers l'échantillon et la tension produite est mesurée entre ses deux extrémités. Cette méthode nécessite l'utilisation d'un générateur de courant continu à très forte impédance interne. Elle a encore été très peu utilisée (54). Plus courante est la technique qui consiste à mettre l'échantillon sous tension stabilisée et à mesurer l'intensité I qui le traverse. La mesure de I peut être alors faite en introduisant en série un galvanomètre (51) ou un électromètre sensible (55).

La principale difficulté de ces méthodes est le phénomène de polarisation aux électrodes qui fausse la mesure du potentiel effectif aux bornes du cristal ionique. Une manière de l'éviter est d'écourter le temps de mesure (56). Il est aussi possible d'utiliser un galvanomètre balistique et de déduire la résistance (57) de la mesure de la charge passant à travers l'échantillon après l'application d'une pulsation de potentiel carrée d'amplitude et de durée connues.

Dans ce cas il ne nous est pas permis de suivre l'évolution de la conductivité en fonction du temps.

La mesure de potentiel pourrait encore se faire entre deux pointes intermédiaires, distinctes des deux amenées de courant (méthode des 4 fils) ; mais, dans ces conditions, des problèmes délicats de contact des pointes avec l'échantillon se posent, en particulier dans la mesure de conductivité de poudre pressée.

I-1-2. Les méthodes de pont à courant continu :

Il faut des résistors de référence bobinés ; on est limité à 10 M Ω , si bien que de grands rapports de résistances dans les différents bras du pont sont nécessaires pour atteindre des mesures de l'ordre de 10¹⁰ Ω . De plus, des mesures continues en fonction du temps auraient l'inconvénient d'être effectuées en déséquilibre, à précision non constante.

I - 2. LES METHODES A COURANT ALTERNATIF

L'emploi de la basse fréquence nécessite, d'une part, un isolement rigoureux des différentes masses du circuit entre elles, d'autre part, des courants de fuite capacitifs négligeables soit entre les électrodes et le porte-échantillon, soit par les masses du blindage électrique.

I-2-1. Les méthodes de pont à courant alternatif :

Diminuant considérablement les effets de polarisation, elles permettent des mesures point par point précises. Les gammes de fréquences utilisées sont de l'ordre de 500 à 700 Hz (58-59). Elles ajoutent même comme paramètre d'étude l'élément réactif de l'impédance. Malheureusement, la procédure discontinue empêche une observation continue.

I-2-2. Autres méthodes particulières :

Une méthode employée est la comparaison semi-continue avec une résistance standard (60). Le courant est fourni par un générateur B.F. (1000-1592 Hz). Il traverse une résistance de référence R_o en série avec la cellule de mesure contenant la résistance échantillon R . Les tensions v_o et v aux bornes de R_o et R sont successivement envoyées par l'intermédiaire d'un relais dans une chaîne de mesure où elles sont tour à tour amplifiées, redressées et enregistrées permettant ainsi la comparaison : $R = \frac{v}{v_o} R_o$

La mesure du rapport v/v_0 donne la valeur de R.

Les effets de polarisation peuvent être encore diminués en dissociant les deux fonctions d'amener le courant à la cellule de mesure et de mesurer la tension v de l'échantillon. La mesure de cette dernière à courant pratiquement nul exige une grande impédance d'entrée de la chaîne de mesure.

D'autres méthodes (61-62) reviennent à considérer comme dans le cas des ponts, l'impédance de l'échantillon comme un circuit contenant une capacité et une résistance en parallèle. Elles utilisent un pont à transformateurs dont le principe sera décrit plus loin.

I - 3. AUTRES METHODES DE MESURE

La mesure de la conductivité de cristaux isolants est envisageable sans électrodes de contact (63-64). Cette méthode a, en particulier, l'avantage de ne pas contaminer le matériau par l'injection de porteurs de charges provenant des électrodes. Dans un champ électrique uniforme, un échantillon de volume v en forme d'ellipsoïde est soumis à un couple $[\Gamma = v(PAE)]$, P étant la polarisation et E le champ électrique. En suspendant cet ellipsoïde à un fil de torsion, la mesure du couple permet de déterminer la permittivité complexe et la conductivité. La relation entre le couple et la conductivité est délicate à obtenir. Ces mesures semblent bien adaptées aux études de variations de conductivité dues à des phénomènes de surface.

D'autres diverses techniques ont été expérimentées (65), ainsi l'absorption des micro-ondes pour les films et les poudres. L'échantillon est contenu dans un guide d'ondes dans lequel il forme une pastille bouchant le passage aux ondes. Le coefficient de transmission à travers la pastille est fonction de sa conductivité.

Toutes ces techniques sont de mise en œuvre difficile. Elles ne sont pas encore bien éprouvées. Elles posent souvent des problèmes théoriques non encore résolus ; elles obligent à des étalonnages préalables pour trouver une relation graphique entre la grandeur étudiée et la conductivité.

I - 4. CONCLUSION

Les mesures électriques paraissent les plus appropriées à suivre les variations de la conductivité d'un cristal hétéropolaire. En courant continu, les méthodes intensité potentiel se prêtent bien à l'enregistrement du potentiel aux bornes d'une résistance étalon. Les phénomènes de polarisation aux électrodes de l'échantillon perturbent fortement les mesures. En outre lors d'un phénomène évolutif il n'est pas possible de connaître les variations correspondantes de la polarisation ; elles exigent, en revanche, la comparaison de l'impédance de l'échantillon avec des impédances de référence. Cela nous amène à l'utilisation d'un pont automatique pouvant suivre constamment la conductance dans une gamme de mesure étendue.

II - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX DE MESURE DE CONDUCTANCE.

II - 1. APPAREILLAGE UTILISE EN COURANT ALTERNATIF

Les mesures de conductance sont réalisées à l'aide d'un pont à transformateurs dont le principe est rappelé à la figure 1.

Une différence de potentiel E_U , provenant d'un oscillateur du type Pont de Wien, est appliquée par l'intermédiaire d'un transformateur de tension T_1 à l'impédance à mesurer Z_U . Le courant résultant I_U est envoyé dans un transformateur de courant T_2 . Le neutre est connecté entre les deux ponts. De même une tension E_S fait débiter un courant I_S à travers une impédance standard Z_S . On peut écrire :

$$I_U = E_U / Z_U \quad I_S = E_S / Z_S \quad \text{avec} \quad \frac{E_U}{E_S} = \frac{N_U}{N_S} \text{ (transfo de Tension)}$$

A l'équilibre, le signal aux bornes du circuit du détecteur est nul. Dans ces conditions, aucun flux ne traverse T_2 . La somme des ampères-tours dans le primaire est égale à zéro :

$$n_U I_U = n_S I_S$$

En comparant ces quatre relations nous obtenons la correspondance entre les deux impédances Z_U et Z_S . Soit :

$$Z_U = \frac{N_U}{N_S} \times \frac{n_U}{n_S} \times Z_S$$

Du fait de la présence de deux rapports, il est possible d'avoir de larges étendues de mesure. Ces rapports ne dépendant que du nombre de tours d'enroulement, il est inutile de procéder à des étalonnages.

Comme à l'équilibre il n'y a pas de potentiel sur le primaire de T_2 , il est possible de raccorder une impédance entre la borne droite de Z_U et le neutre sans affecter la précision de mesure. Son seul effet est de réduire la sensibilité du détecteur ; ce que nous pouvons compenser par une augmentation du gain. De même, il est possible de connecter une impédance entre la borne de

gauche et le neutre. Cette impédance diminue la tension appliquée sur Z_U , mais elle réduit aussi la tension appliquée à Z_S en raison du nombre de spires. La précision de la mesure n'est donc pas affectée. Grâce à un dispositif à trois fils que comporte le pont, la capacité des cordons de mesure et les impédances parasites, introduites par les correcteurs de ces cordons aux bornes de l'impédance inconnue, sont compensées.

Ce type de pont convient donc à la mesure des impédances de cristaux ioniques à forte résistivité qui varie considérablement avec la température ou un changement de structure. Le pont Wayne Kerr B 221 basé sur le principe décrit ci-dessus a déjà servi à différents auteurs (61-62). Nous avons utilisé le pont B 331 qui a l'avantage d'être automatique.

Un déséquilibre du pont (figure 2) entraîne l'existence d'un courant dans le secondaire du transformateur T_2 . Il traverse un amplificateur à courte réaction qui renvoie un courant dans un autre enroulement du secondaire de T_2 de manière à annuler le flux produit par le courant initial. Cependant puisque celui-ci sert à annuler le signal d'entrée de l'amplificateur, l'indication de déséquilibre est proche de la condition idéale d'un montant prédéterminé ; l'approche de la condition idéale dépend du gain de l'amplificateur qui est aussi grand que nous voulons. Le signal de sortie de l'amplificateur a des composantes en phase et en quadrature qui sont directement proportionnelles à la conductance et à la capacitance de l'impédance Z_U à mesurer ; aussi ce signal est introduit directement dans l'analyseur de phase associé au conductimètre, ainsi que dans un amplificateur à changement de phase de 90° de gain unité. La sortie de cet amplificateur est envoyée dans un analyseur de phase associé au capacimètre. Des sorties analogiques sur 10^4 ohms permettent l'enregistrement des grandeurs analysées.

II - 2. APPAREILLAGE UTILISE EN COURANT CONTINU

La résistance électrique est mesurée à l'aide d'un enregistreur potentiométrique (SERVORAC, constructeur SEFRAM). Il fonctionne selon la méthode classique d'opposition. Il est caractérisé par une grande rapidité de réponse (0,4 s pleine échelle) et par un servomécanisme à courant continu de très faible inertie qui lui permet de suivre fidèlement de brusques variations de tension.

Le schéma utilisé est représenté sur la figure 3. L'échantillon est monté en série avec une résistance A.O.I.P. de 10^4 ohms qui constitue la résistance d'entrée de l'enregistreur potentiométrique.

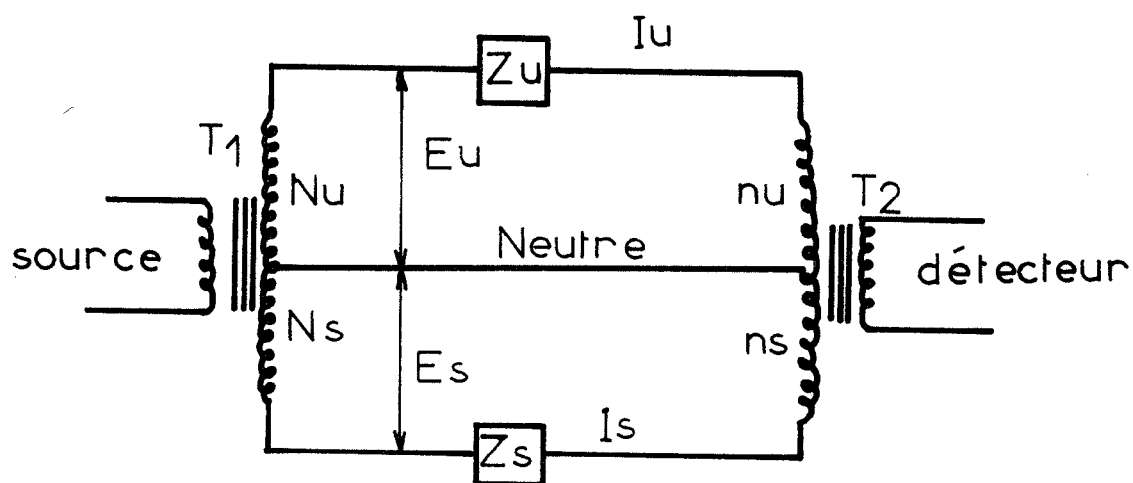


FIGURE 1

amplificateur à contre réaction

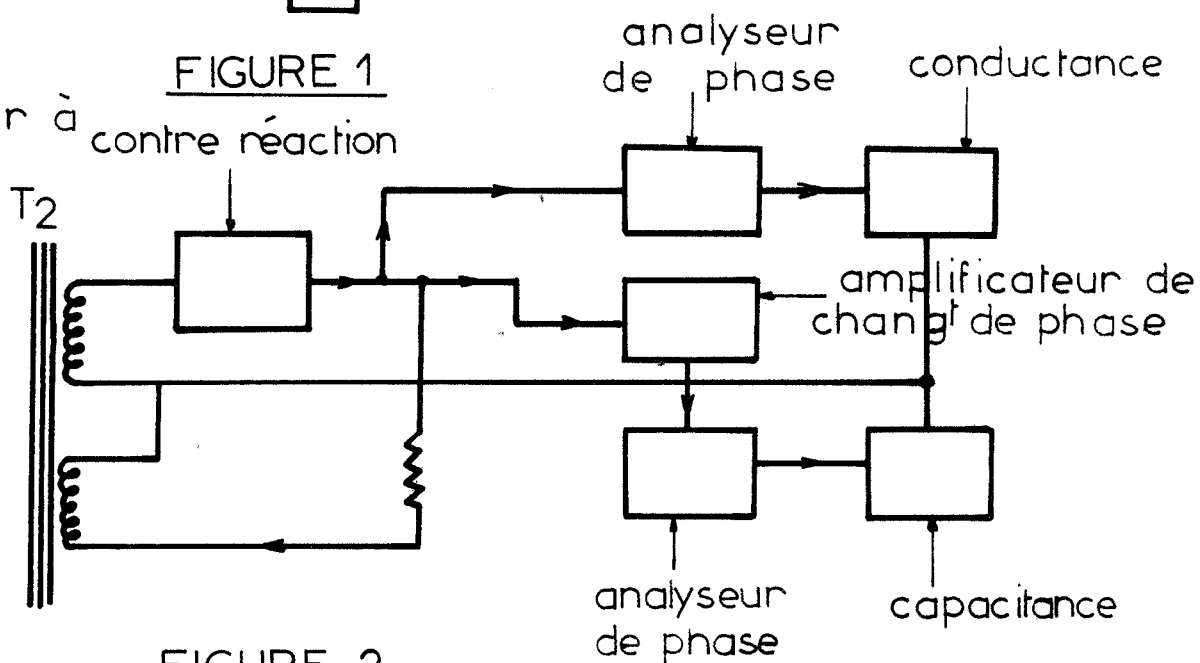


FIGURE 2

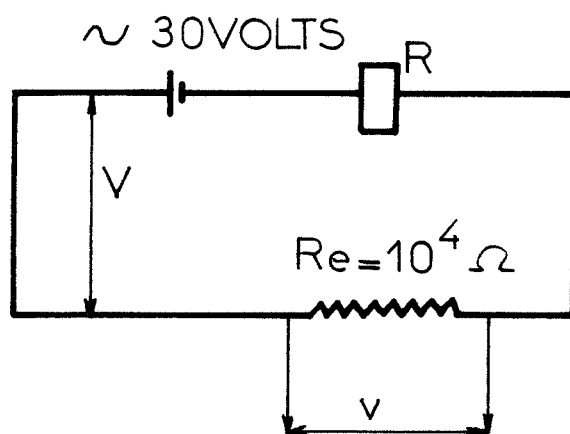


FIGURE 3

La valeur de la résistance inconnue R est donnée par la relation :

$$R = R_e \frac{V - v}{v}$$

dans laquelle V est la tension appliquée

R est la résistance de l'échantillon

R_e la résistance étalon

v la différence de potentiel aux bornes de R_e .

Les tensions de mesure sont obtenues à l'aide d'un générateur "SORENSEN, MODELE QHS 100-2". Le comportement ohmique des échantillons utilisés étant vérifié de 0 à 50 V, nous avons choisi une tension V de l'ordre de 20 à 30 V, v étant de l'ordre de 10 mV, R est de l'ordre de 10^7 ohms. Dans ces conditions, nous pouvons admettre que la conductance est proportionnelle à v.

$$R \approx 10^4 \frac{V}{v} .$$

III - LA CHAMBRE D'EXPERIMENTATION.

La chambre d'expérimentation risque de perturber l'étude de la conduction électrique par l'intermédiaire des paramètres suivants :

- La conductivité électrique du matériau de construction : les pertes électriques doivent être très faibles surtout lors de l'étude de sels ioniques isolants. Le pyrex a une conductivité acceptable (résistivité supérieure à $10^{10} \Omega/\text{cm}$) en face du domaine des conductivités des sels étudiés ($10^7 \Omega/\text{cm}$). Il commence, en revanche, à fluer à 400°C , ce qui limite son emploi aux basses températures.

- Les résistances de contact sont des causes d'erreurs importantes : les contacts doivent rester homogènes et constants tout au long de l'expérimentation. Une diminution sensible des résistances de contact s'obtient en améliorant les conditions mécaniques de contact entre les électrodes de mesure et l'échantillon.

- Les perturbations électriques extérieures : les fortes résistances introduisent des bruits dans le circuit électrique de mesure. Le chauffage par courant alternatif risque de perturber les mesures par induction.

Tous ces critères ont guidé la construction de notre appareillage.

III - 1. EPROUVETTE DE MESURE

Les produits utilisés se présentent sous la forme d'une poudre de granulométrie variable. Nous avons travaillé sur des pastilles de poudre agglomérée par pressage à 3 t/cm^2 dans une presse. Un piston rectifié de 2 cm de diamètre coulisse dans un corps massif. Après une compression de 10 à 15 tonnes sur l'appareil, il est obtenu une pastille translucide de 5 à 6 mm de hauteur que nous dégageons en enlevant le fond et en la faisant glisser, par pression sur le piston, dans un cylindre de diamètre intérieur plus large.

Nous avons essayé de déposer sur les deux faces de la pastille une couche métallique par évaporation sous vide ; à peine le dépôt de cuivre ou de nickel est-il constitué, le métal diffuse en une ou deux heures dans tout le produit modifiant par conséquent ses propriétés électriques. C'est pourquoi nous avons choisi un mince dépôt de poudre de carbone qui reste en surface et qui ne semble pas injecter des porteurs de charges dans la pastille.

La pression mise en oeuvre est limitée par des considérations mécaniques. En effet, 15 tonnes constituent une limite que peut supporter le piston sans se déformer de façon irréversible. Il est pourtant intéressant de travailler avec cette pression car nous diminuons ainsi les résistances et les capacités intergranulaires. Il est à noter, toutefois, que les résultats ne sont pas modifiés en utilisant des pastilles obtenues sous des pressions de l'ordre de $2t/cm^2$.

Après une relaxation à $100^\circ C$ pendant 24 heures, l'échantillon ne se déforme pratiquement plus au cours des cycles thermiques ultérieurs.

II - 2. LA CELLULE DE MESURE

De nombreux types de cellules ont été proposés (66-69). Elles sont dans la plupart des cas, constituées de deux électrodes métalliques entre lesquelles est maintenu l'échantillon. Parfois un anneau de garde relié à la terre diminue la conductivité superficielle ainsi que les effets de bords permettant de travailler dans un domaine de champ électrique constant.

Les contacts électriques sont soit métallisés par évaporation sous vide d'un métal, soit graphités par dépôt à partir d'une suspension de graphite colloïdal dans l'eau (70). L'isolement des contacts est obtenu par des feuilles de mica ou de pyrophyllite ou même de téflon dans le cas d'études sous une température inférieure à $100^\circ C$.

La cellule utilisée ici est conçue de façon à éviter le plus possible l'emploi d'isolants. Ceux-ci sont susceptibles, en effet, d'avoir en fréquence élevée une conductivité non négligeable devant celle de l'échantillon.

Le porte-échantillon (figure 4) est constitué par deux électrodes en Inox ou en nickel reposant sur deux supports en pyrex. Ces supports sont enfichés dans deux tubes métalliques au centre desquels passent les amenées de courant. Le support en pyrex supérieur coulisse dans le tube correspondant où un ressort de compression maintient une pression suffisante pour que les conditions mécaniques de contact restent constantes le temps d'une expérience. Les variations d'épaisseur de l'échantillon, au cours d'un cycle thermique, peuvent être importantes si bien que des contacts rigides introduiraient des contraintes importantes qui affecteraient les mesures et écraseraient même l'échantillon.

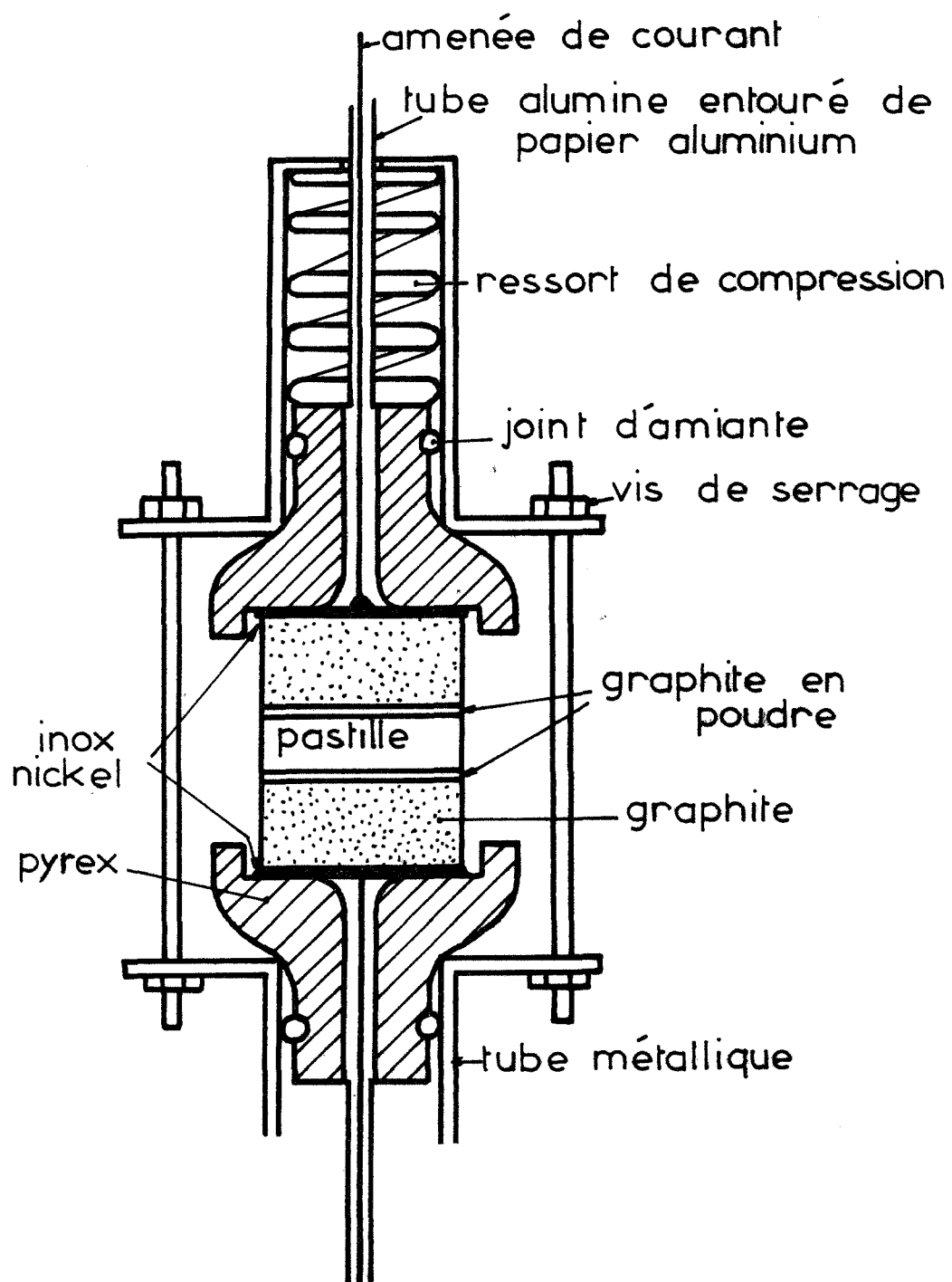


FIGURE 4

Entre les électrodes métalliques et la pastille, nous interposons deux rondelles en graphite pyrolitique suffisamment épaisses pour éviter les fluctuations de température. Les échanges thermiques se font rapidement par leur intermédiaire. Par conséquent, il est convenable de penser que l'accumulation de chaleur dans la pastille, donnant lieu au phénomène de surtempérature, est minimale. Un fin dépôt de poudre de graphite entre les rondelles et l'échantillon accentue encore l'homogénéité des contacts si nous procédons de la manière suivante : la pastille non séchée à l'étuve est insérée dans la suite des conducteurs précédemment décrite. Le tout est maintenu à une température de 100° C. En séchant, une infime partie du produit diffuse et se mélange à la fine couche de carbone déposée. Après cette opération, les deux rondelles de graphite sont devenues solidaires de l'échantillon.

Tout le circuit ainsi conçu est protégé des perturbations électriques extérieures par les tubes métalliques et une gaine en Inox ou en laiton fixée à la hauteur de l'échantillon ; le tout est relié à la terre. Ainsi le chauffage par four régulé n'induit aucune réaction dans notre montage électrique.

Le tube métallique inférieur est muni à sa base de quatre passages étanches, deux pour les amenées de courant et deux pour le thermocouple de mesure de température. Il est maintenu dans un dispositif destiné, d'une part à le tenir en position fixe verticale, d'autre part, à réaliser le vide dans le tube laboratoire de 50 mm de diamètre qui délimite la chambre d'expérimentation (figure 5).

La mesure de température jusqu'à 300° C est réalisée à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel dont la soudure chaude est placée entre la gaine de protection et l'échantillon, à environ un millimètre de celui-ci.

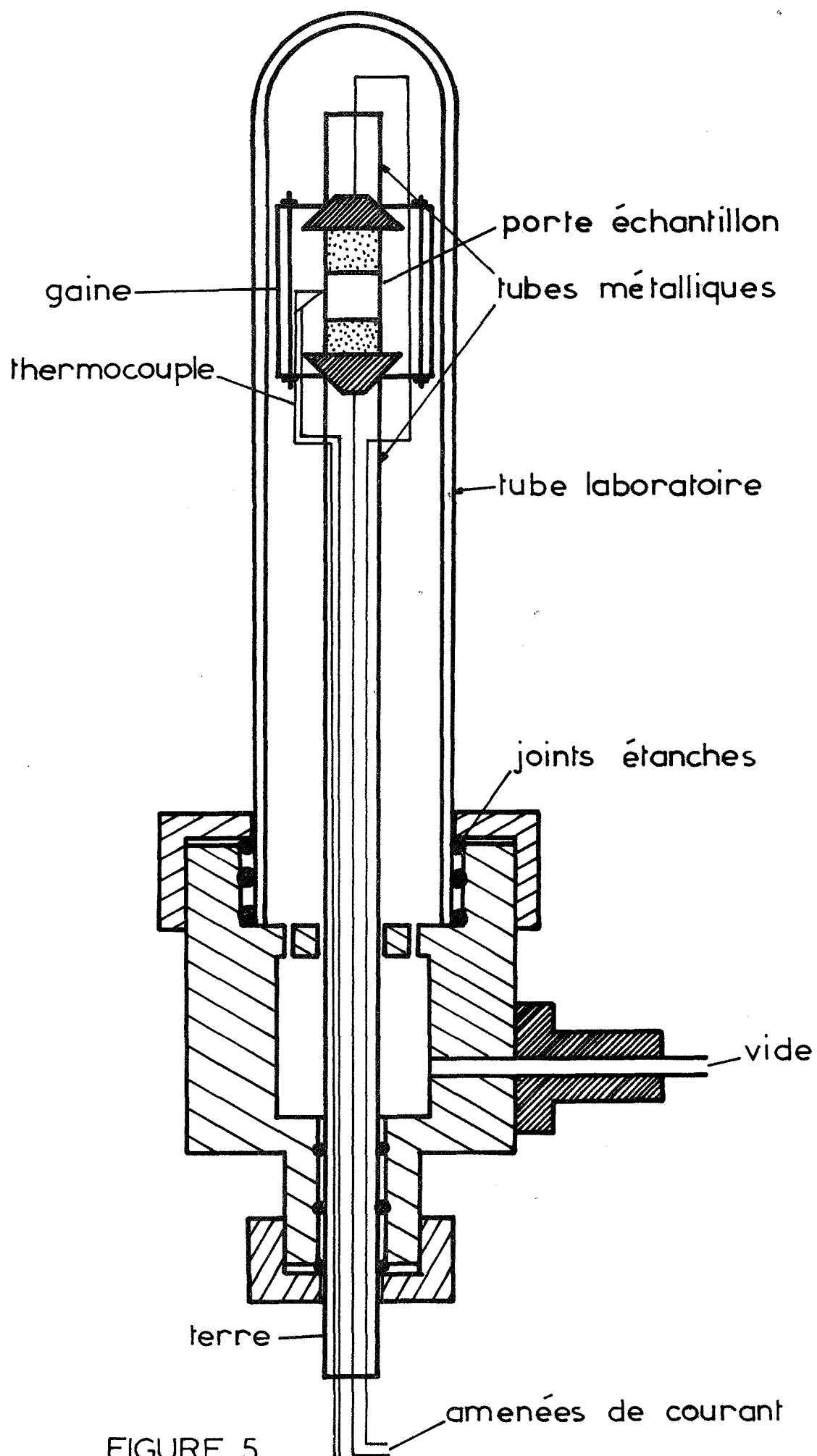


FIGURE 5

IV - L'APPAREILLAGE DE MISE EN TEMPERATURE ET REGULATION.

Les expériences furent réalisées dans un four tubulaire à axe vertical et à résistance chauffante en Kanthal (Constructeur SETARAM). La puissance utilisable est de 1,5 KW, il permet d'atteindre une température maximale de 1050° C. Son diamètre intérieur est de 50 mm, il possède en son centre une zone homogène de température de 7 cm de haut.

Le régulateur avec entrée en millivolts pour thermocouple est associé à un programmeur (RT 3000 C et PT 3000, constructeur SETARAM). Le RT 3000 C est un régulateur de température à hautes performances qui permet d'éviter les phénomènes de pompage et les erreurs résiduelles qui dépendent de la charge du four et des conditions d'alimentation en énergie. Ainsi l'asservissement reste stable quelle que soit l'évolution des échanges thermiques. L'association du régulateur et du programmeur PT 3000 réalise une programmation linéaire parfaite et l'obtention d'un palier de température sans effectuer le moindre dépassement de la valeur de consigne déterminée à l'avance.

V - AUTRE APPAREILLAGE UTILISE : ANALYSE THERMODILATOMETRIQUE (70).

Pour suivre les transformations allotropiques nous avons utilisé un dilatomètre horizontal NETZSCH 1550° C. L'échantillon à étudier est de forme cylindrique : son diamètre peut varier de 3 à 14 mm et sa longueur doit être comprise entre 25 et 50 mm. Il est placé dans une encoche du tube support en alumine ou en quartz. Les variations de longueur sont transmises au capteur par une tige également en alumine ou en quartz.

La dilatation ou la contraction de l'échantillon provoque, par l'intermédiaire du système de transmission, le déplacement d'un noyau de ferrite, ce qui modifie le rapport de deux inductances dans un transformateur différentiel. Les deux bobines de ce dernier se trouvent dans une branche d'un pont de Sauty dont l'équilibre initial est rompu. La tension ainsi établie dans la diagonale du pont proportionnelle au déplacement et par conséquent aux variations de longueur de l'échantillon est reprise par un amplificateur de mesure à fréquence du courant porteur. Cette tension est ensuite rectifiée puis transcrite sur un enregistreur potentiométrique (Fig.6).

La bride de montage qui porte le système de mesure et le transducteur est maintenue à température constante (28° C) au moyen d'une pompe thermostatique afin d'éviter des erreurs dues au capteur inductif et des modifications du coefficient de transformation du thermocouple.

Le four tubulaire à éléments chauffants en carbure de silicium permet d'atteindre une température de 1550° C qui peut être programmée linéairement par l'intermédiaire d'un thermocouple en platine-platine rhodié à 10 % de rhodium relié à un programmeur-régulateur "SETARAM PRT 3000" à action proportionnelle, intégrale et dérivée. Il a été nécessaire de lui adjoindre un adaptateur de puissance, la puissance du four étant de 3,5 KW. Le thermocouple qui repère la température de l'échantillon est placé parallèlement à ce dernier le plus près possible.

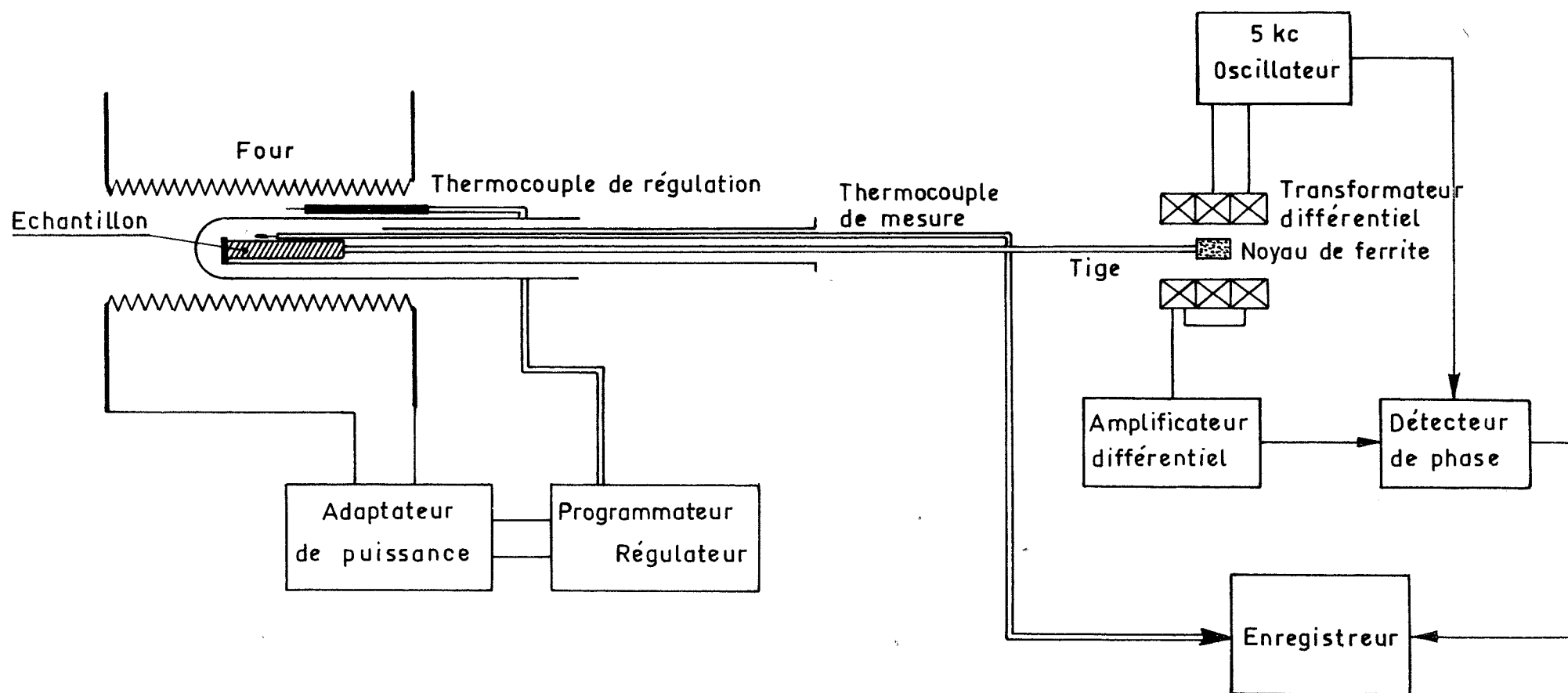


Fig.6

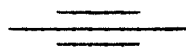
Schéma de principe de l'installation d'analyse thermomécanique

CHAPITRE V

ETUDE THERMOCONDUCTIMETRIQUE :

RÔLE DU TRANSFERT PROTONIQUE DANS LES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES

ET ELECTRIQUES DE NH_4Br ET NH_4Cl .



I - INTRODUCTION :

MODES DE CONDUCTION DES CHLORURE ET BROMURE D'AMMONIUM.

Les chlorure et bromure d'ammonium présentent une conduction électrique analogue à celle des halogénures alcalins. Ils manifestent cependant une originalité certaine dans le détail de leurs propriétés physiques qui nous obligera, malgré tout, à les considérer comme des composés ternaires. Peu d'études ont été menées en ce sens sur la conduction ionique de ces composés.

KRÖGER (72) mesure la force électromotrice d'une pile solide formée par des monocristaux de chlorure d'ammonium en atmosphère contrôlée de différents mélanges gazeux d'ammoniac, de gaz chlorhydrique et d'hydrogène. La conduction électrique ne dépend de la composition de l'atmosphère gazeuse que sous de fortes pressions partielles d'hydrogène et d'ammoniac où la conductivité est alors multipliée dans un rapport de un et demi à deux. Cette invariance de la conduction en fonction de l'atmosphère externe prouve qu'aucune conductivité partielle n'est affectée par sa composition ou encore que sa variation éventuelle de conductivité partielle n'est limitée qu'à une fine couche de la surface du cristal. De fortes pressions partielles d'ammoniac ou d'hydrogène semblent introduire un excès de défauts chargés augmentant considérablement la conductivité. Kröger met en évidence une participation protonique non négligeable à la conduction ionique totale.

Le rôle particulier de l'hydrogène dans la conduction est souligné par d'autres auteurs. HERRINGTON et STAVELEY (73) soulignent le fait que la conductivité du chlorure d'ammonium est beaucoup plus importante que celle d'autres halogénures métalliques tels que les chlorures de césium et de potassium. La conductivité à basse température augmente s'ils dopent leur produit par des impuretés anioniques ou cationiques. La conductivité à plus haute température montre un comportement intrinsèque linéaire prouvant qu'un seul mode de conductivité ionique intervient. Il résulte de toutes ces considérations que les lacunes anioniques et cationiques présentes dans le chlorure d'ammonium participent de la même façon à la conduction, alors que dans les autres halogénures alcalins celle-ci est souvent due à la formation et à la migration des seules lacunes cationiques. Herrington et Staveley trouvent une énergie d'activation de conduction

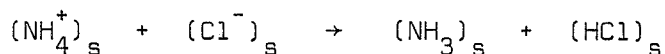
intrinsèque de 26,6 Kcal dans le cas de monocristaux de chlorure d'ammonium et de 20,1 Kcal dans le cas de poudre pastillée. L'énergie d'activation dans le domaine extrinsèque à température ambiante est de 17 à 19 kcal. Ces dernières valeurs sont petites comparées à l'énergie de migration de 24 kcal déduites des mesures sur le chlorure de césium.

Pour expliquer cette conduction anormalement élevée du chlorure d'ammonium, les auteurs suggèrent un mécanisme en trois étapes (voir figure 1) :

- Un proton passe d'un ion ammonium à un ion chlore adjacent, voisin d'une lacune anionique ou cationique.
- L'un des deux groupements NH_3 ou HCl migre dans la lacune correspondante.
- Le proton repasse de nouveau sur l'ion ammonium.

Faisant intervenir de manière équivalente les deux groupements NH_3 et HCl , ce mécanisme entraîne une participation identique des lacunes anioniques et cationiques à la conduction.

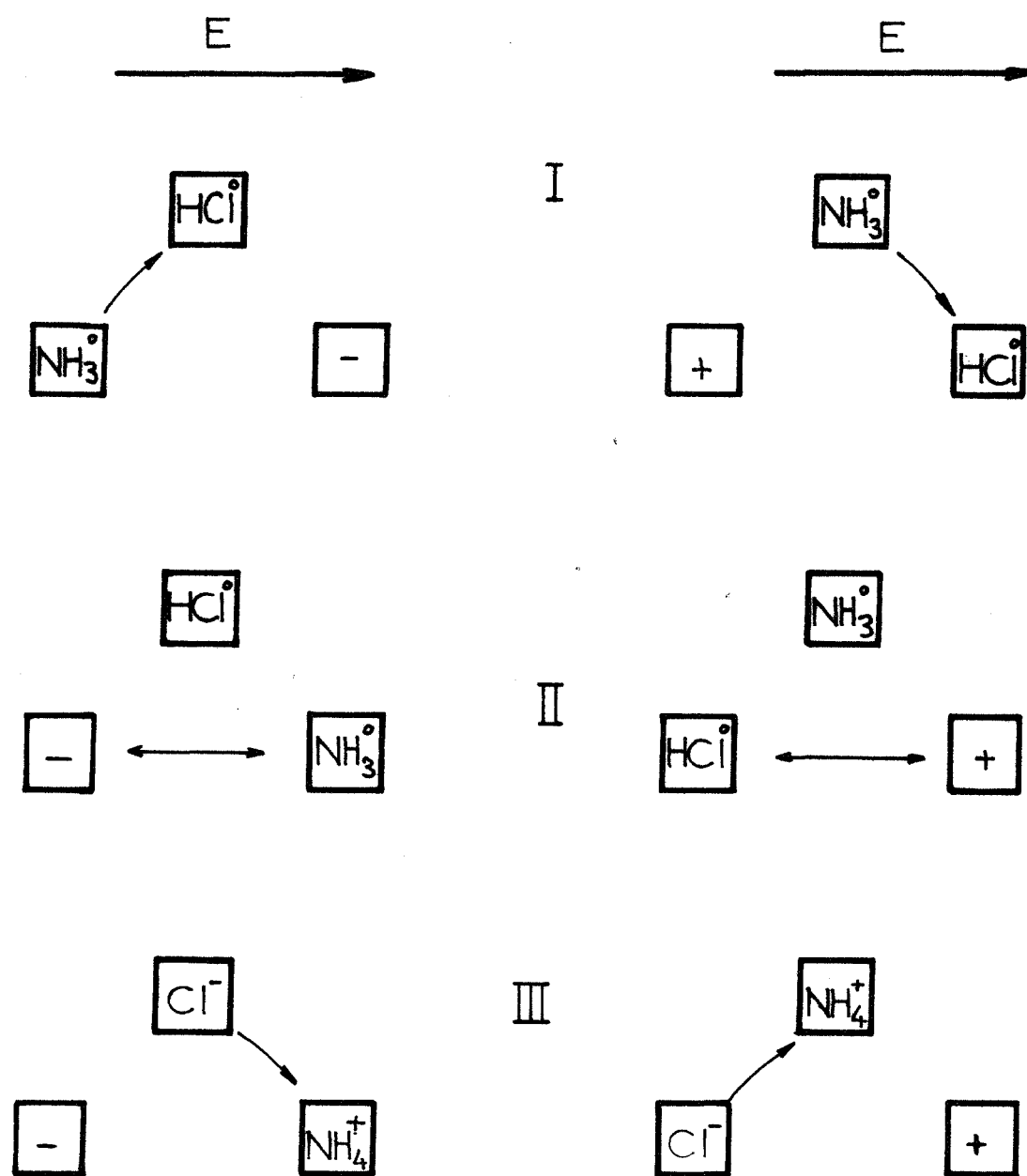
Herrington et Staveley signalent d'autres propriétés du chlorure d'ammonium qui permettent une justification de ce mode de conduction anormale. Ainsi la capacité thermique à volume constant est plus grande que celle décrite par les mouvements harmoniques du réseau ; le coefficient d'expansion thermique est anormalement grand ; à la température ordinaire, il est le double de celui du chlorure de potassium. Enfin la pression de vapeur du solide est mesurable à des températures inférieures à 35° C. Bien que ces divers comportements soient encore imparfaitement expliqués, ils s'accordent avec l'idée qu'à l'intérieur du réseau il existe une dissociation préliminaire de la forme :



L'indice s indique que les diverses entités sont considérées à l'état solide.

FULLER et PATTEN (74) reprennent cette dernière idée et vérifient les hypothèses d'Herrington et Staveley en comparant les conductivités des chlorures d'ammonium hydrogéné et deutérié. Le rapport des conductivités intrinsèques semble inversement proportionnel à la racine carrée des masses atomiques de l'hydrogène et du deutérium. La racine carrée de la masse atomique étant proportionnelle à la fréquence de vibration du porteur de charge migrant, les auteurs concluent que le mécanisme de conduction de NH_4Cl est constitué d'une séquence de

Mécanisme de conduction
d'HERRINGTON et STAVELEY
dans le cas du chlorure d'ammonium



cas d'une lacune cationique

cas d'une lacune anionique

FIGURE 1

transferts de charges dont le processus déterminant fait intervenir un saut protonique. Les énergies d'activation de migration et de conduction intrinsèque mentionnées sont respectivement de 3,5 kcal et 29,1 kcal.

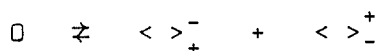
Toutes ces études s'accordent à faire jouer un rôle particulier à la mobilité de l'ion hydrogène dans le chlorure d'ammonium. Bien qu'un mécanisme de conduction ait été donné, aucune description quantitative n'a été faite. La dissociation à l'état solide du chlorure d'ammonium en défauts "ammoniac" et "chlorure d'hydrogène" exige des énergies dont nous ne connaissons même pas l'ordre de grandeur. Herrington et Staveley basent leurs considérations théoriques sur les valeurs de l'affinité de l'ion ammonium et de l'énergie de formation d'une molécule de gaz chlorhydrique à l'état gazeux. Or il nous paraît fort probable qu'à l'état solide ces valeurs doivent être différentes. En outre, il existe une certaine disparité entre les valeurs expérimentales des énergies d'activation de conduction trouvées dans la bibliographie. Notre but, dans ce chapitre, est donc de trouver les valeurs thermodynamiques cohérentes avec les résultats obtenus à partir de nos expériences thermoconductimétriques. Les structures des chlorure et bromure d'ammonium étant semblables dans le domaine des températures étudié, nous comparerons la conductivité de ces deux composés ternaires avec celle du chlorure de césium qui cristallise dans le même système.

II - DECOMPOSITION INTERNE DES SELS D'AMMONIUM

PAR TRANSFERT PROTONIQUE.

Nous supposons qu'à la température T nous avons un cristal ionique stoechiométrique exempt d'impuretés. Le réseau n'est pas parfaitement ordonné, il contient des défauts ponctuels en équilibre thermodynamique dans la phase solide. Nous employons la notation de BESSON (75) pour décrire les défauts en présence :

- Il existe un désordre Schottky constitué de lacunes anioniques et cationiques. Elles sont supposées très éloignées les unes des autres de façon qu'elles ne subissent aucune interaction mutuelle. Ces défauts peuvent être considérés comme de véritables entités chimiques dont la réaction quasi chimique de formation s'écrit :

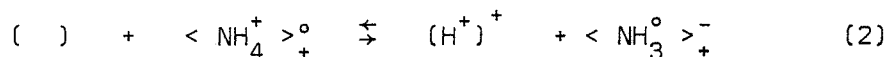


Si L_C et L_A sont les concentrations en lacunes cationiques et anioniques dans le réseau, l'équilibre thermochimique correspondant est donné par le produit :

$$L_A \times L_C = K = N^2 \exp (-W_s / KT) \quad (1)$$

N est le nombre d'ions par unité de volume, W_s est l'énergie de formation d'un défaut Schottky telle qu'elle a été calculée au troisième chapitre.

- En reprenant les hypothèses d'Herrington et Staveley, un ion ammonium peut donner naissance à un interstitiel protonique et à un défaut "ammoniac", soit :



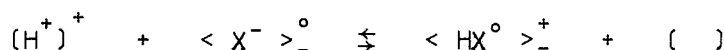
La charge effective de ce défaut "ammoniac" est négative comme la lacune cationique. Si P et A sont les concentrations par unité de volume des interstitiels protoniques et des défauts "ammoniac" nous avons :

$$P \times A = K_{af} = k_{af}^0 \exp (-E_{af} / KT) \quad (2)$$

Les activités de ces défauts, dilués dans le solide, considérés comme des espèces chimiques sont constantes.

K_{af} est une constante que nous pouvons appeler constante d'affinité protonique de l'ion ammonium à l'état solide à la température T . E_{af} est la variation d'enthalpie libre de la réaction (2).

- Les interstitiels protoniques sont fortement attirés par les ions X^- d'autant plus qu'il existe à l'intérieur de la maille des liaisons hydrogène possibles. Les interstitiels tendent à former des défauts "halogénure d'hydrogène" suivant le schéma réactionnel suivant :



Si C est la concentration en défauts "halogénure d'hydrogène" et E_c l'enthalpie libre de réaction, nous avons :

$$C/P = K_c = k_c^0 \exp(-E_c / KT) \quad (3)$$

Ces défauts étant dilués, leurs activités sont considérées constantes.

- Si nous supposons que le solide est pur et électriquement neutre, il s'en suit deux nouvelles relations qui complètent notre système :

$$L_A = L_C \quad (4)$$

$$P + C = A \quad (5)$$

La relation (5) signifie que tous les protons, qu'ils soient sous forme d'interstitiels ou de défauts "halogénure d'hydrogène", proviennent des ions ammonium qui ont donné tous les défauts "ammoniac".

Des cinq relations précédentes, nous pouvons déduire les concentrations des divers défauts sous réserve qu'il n'y ait pas d'autres associations de défauts, soient :

$$I \begin{cases} L_A = L_C = N \exp(-W_s / KT) \\ P = K_{af}^{1/2} (1 + K_c)^{-1/2} = k_{af}^0^{1/2} \exp(-E_{af}/2KT) [1 + k_c^0 \exp(-E_c/KT)]^{-1/2} \\ A = K_{af}^{1/2} (1 + K_c)^{1/2} = k_{af}^0^{1/2} \exp(-E_{af}/2KT) [1 + k_c^0 \exp(-E_c/KT)]^{1/2} \\ C = K_c K_{af}^{1/2} (1 + K_c)^{-1/2} = k_c^0 k_{af}^0^{1/2} \exp[-(E_{af} + 2E_c)/2KT] [1 + k_c^0 \exp(-E_c/KT)]^{-1/2} \end{cases}$$

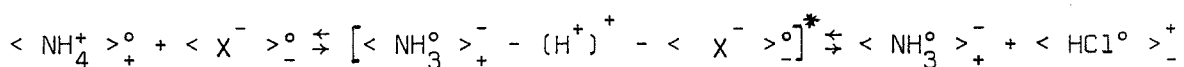
Nous admettons que E_{af} et E_c ont le même signe que dans le cas où ces réactions ont lieu en phase gazeuse. E_c est alors négatif et E_{af} positif. Le chemin énergétique proposé pour le proton dans ce processus en deux étapes a la forme de la figure (2). L'existence d'interstitiels protoniques exige un minimum énergétique en position interstitielle.

Si E_c est grand devant kT alors $\exp(-E_c/kT)$ est grand devant 1, nos expressions des concentrations deviennent donc :

$$II \left\{ \begin{array}{lcl} L_A & = & L_C = N \exp(-W_s/kT) \\ P & = & k_{af}^{1/2} k_c^{-1/2} \exp[-(E_{af} - E_c)/2kT] \\ A & = & k_{af}^{1/2} k_c^{1/2} \exp[-(E_{af} + E_c)/2kT] \\ C & = & k_{af}^{1/2} k_c^{1/2} \exp[-(E_{af} + E_c)/2kT] \end{array} \right.$$

Dans ce cas les concentrations en défauts "acide" et "ammonium" sont sensiblement égales et la concentration en interstitiels protoniques est négligeable.

Le minimum énergétique en position interstitielle peut ne pas exister. Dans ce cas le chemin énergétique du proton aurait plutôt la forme de la figure 3 indiquant un passage par une forme activée. A ce moment le processus d'Herrington et Staveley ne se ferait plus en deux étapes comme nous l'avons décrit précédemment mais plutôt en une seule. Nous devons alors écrire :



Soient C^* , C , A les concentrations respectives du complexe activé, de défauts "halogénure" et "ammoniac". Considérer le complexe activé comme une espèce chimique nous permet d'écrire les deux relations suivantes :

$$C^* = K^* = k^* \exp(-E^*/kT)$$

$$\frac{C.A}{C^*} = K_c^* = k_c^* \exp(-E_c^*/kT)$$

K^* et K_c^* sont les constantes de formation du complexe activé et de défauts "halogénure" et "ammoniac". E^* et E_c^* sont les énergies correspondantes. De plus

le bilan de ces réaction donne :

$$C = A \quad (8)$$

Il convient d'ajouter à ce système les équations (1) et (4) pour déterminer toutes les concentrations des défauts. Soient :

$$III \quad \begin{cases} L_A = L_C = N \exp (- W_s / 2kT) \\ C = A = K^{*1/2} K_C^{1/2} = k^{*1/2} \cdot k_C^{1/2} \exp [-(E^* + E_C^*) / 2kT] \\ C^* = k^* \exp (- E^* / kT) \end{cases}$$

Le système III donne des résultats semblables à ceux obtenus dans le cas d'un processus à deux étapes avec l'approximation où $\exp (- E_C^* / kT)$ est très grand devant 1. Ceci était tout à fait prévisible car cette approximation correspond à un creux énergétique du proton très faible. La concentration protonique P a la même forme que la concentration C^* en identifiant E^* avec $E_{af} + E_C$. Le système III est le cas limite du système I quand le creux énergétique s'estompe.

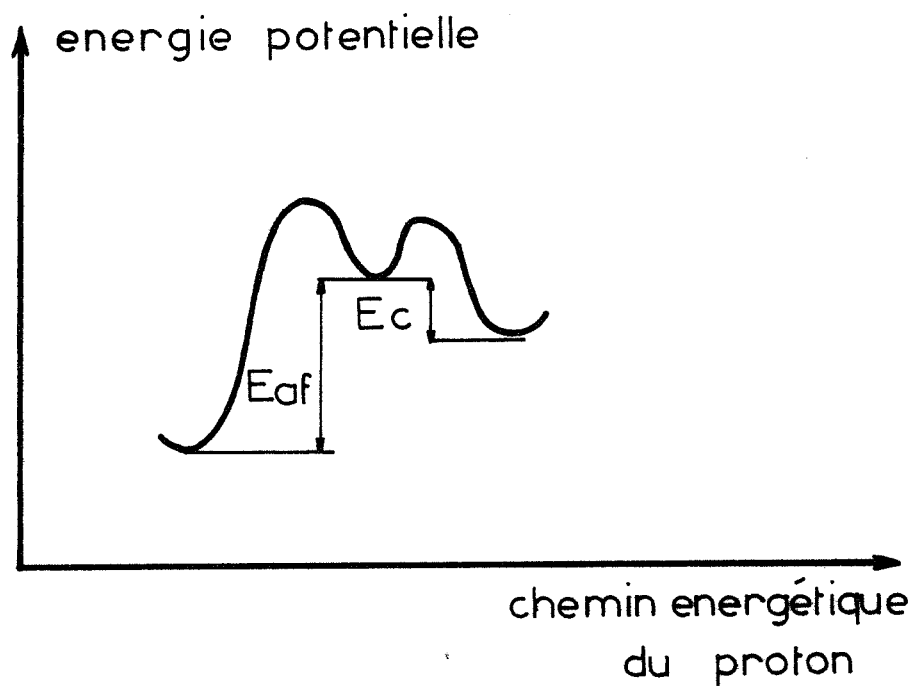


FIGURE 2

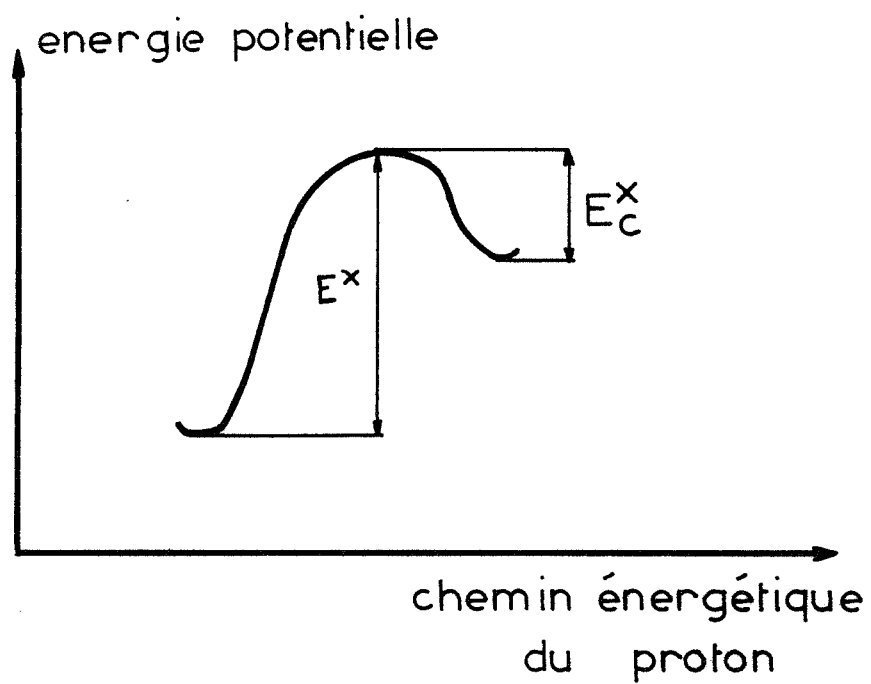


FIGURE 3

III - CHEMIN ENERGETIQUE SUIVI PAR LE PROTON

AU COURS D'UNE REACTION DE TRANSFERT.

Une manière de se rendre compte du mécanisme de la réaction est de déterminer la forme de la courbe chemin critique de l'énergie potentielle de l'ion hydrogène en fonction de sa position entre les sites NH_4^+ et X^- .

Individualiser un ion hydrogène revient à distinguer dans un ion ammonium donné un interstitiel protonique $(\text{H}^+)^+$ du défaut "ammoniac" $\langle \text{NH}_3 \rangle_+^-$ de charge effective négative. Nous admettons que le rayon d'un tel défaut est égal à celui de l'ion ammonium. En effet lorsque le proton est à sa position d'équilibre près de l'ion ammonium, le défaut $\langle \text{NH}_3 \rangle_+^-$ correspondant a le même rayon ionique de NH_4^+ . A mesure que le proton s'éloigne le défaut garde une symétrie ternaire, les autres ions hydrogène étant en interaction avec les ions halogénures situés dans leur voisinage immédiat. Malgré une variation éventuelle des positions des autres protons nous ferons l'hypothèse que le rayon ionique du défaut "ammoniac" est sensiblement constant.

L'énergie potentielle du proton est la somme du potentiel coulombien, tel que nous l'avons décrit au chapitre I et d'un potentiel de répulsion. Dans le chapitre II, nous avons pris un potentiel répulsif sous forme exponentielle, il rendait bien compte de la répulsion au voisinage de l'équilibre de chacun des ions. Mais dès que deux d'entre eux se rapprochent de manière que leur distance mutuelle tende vers zéro, l'énergie répulsive en $\exp \frac{r_A + r_B - r}{2 R_0}$ tend vers une constante. Ceci va à l'encontre de l'idée que l'énergie de répulsion a une croissance très forte à mesure que la distance mutuelle entre les ions diminue. Pour des distances inférieures à la distance ionique il est préférable d'utiliser le potentiel de Verwey (12) en b/r^{-12} qui rend bien compte des interactions entre les éléments d'une molécule. La constante de répulsion b doit être la même que dans le cas d'un potentiel exponentiel au moment où le proton passe par sa position d'équilibre. Nous supposons donc que :

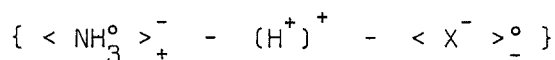
$$b = k_{\text{NH}_4} \exp(r_{\text{NH}_4})$$

On néglige le rayon du proton : ($10^{-13} \ll 10^{-8}$).

k_{NH_4} est la constante de répulsion liée à l'ion ammonium, que nous avons calculée au chapitre II, r_{NH_4} est le rayon ionique de l'ion ammonium.

Le calcul du potentiel protonique est réalisé sur ordinateur PHILIPS P 1100 à l'aide d'un programme analogue à celui décrit dans le chapitre II. Nous obtenons les courbes (4) et (5). Elles montrent les variations de l'énergie potentielle du proton en ordonnées en fonction de sa position sur le segment de droite joignant deux sites voisins NH_4^+ et X^- . L'unité de longueur en abscisses est la demi-distance réticulaire. L'origine des abscisses correspond à la position du site NH_4^+ où se trouve situé le noyau de l'azote. L'halogène se trouve au point 1,732 a/2. Ainsi les deux minimum correspondent aux distances d'équilibre du proton avec le site ammonium et halogène.

La forme générale des courbes montre que le mécanisme de décomposition en défauts "ammoniac" et "halogénure" se réalise en une seule étape avec passage par l'intermédiaire du complexe activé.



Dans le tableau suivant se trouvent résumés les résultats numériques que nous déduisons de ces graphes : les distances d'équilibre NH et HX, les énergies d'activation E^* et de décomposition E_c^* ainsi que l'énergie globale ΔH de la réaction de transfert protonique.

	NH (Å)	HX (Å)	E^* Kcal	$-E_c^*$ Kcal	ΔH Kcal
NH_4Cl	1,21	1,27	24	0,7	23,3
NH_4Br	1,17	1,24	35	2,9	32,1

L'existence de cette "décomposition interne" des chlorure et bromure d'ammonium par transfert protonique peut nous permettre d'interpréter la conduction de ces sels. La migration des espèces chargées sous l'influence d'un

FIGURE 4 NH_4Cl

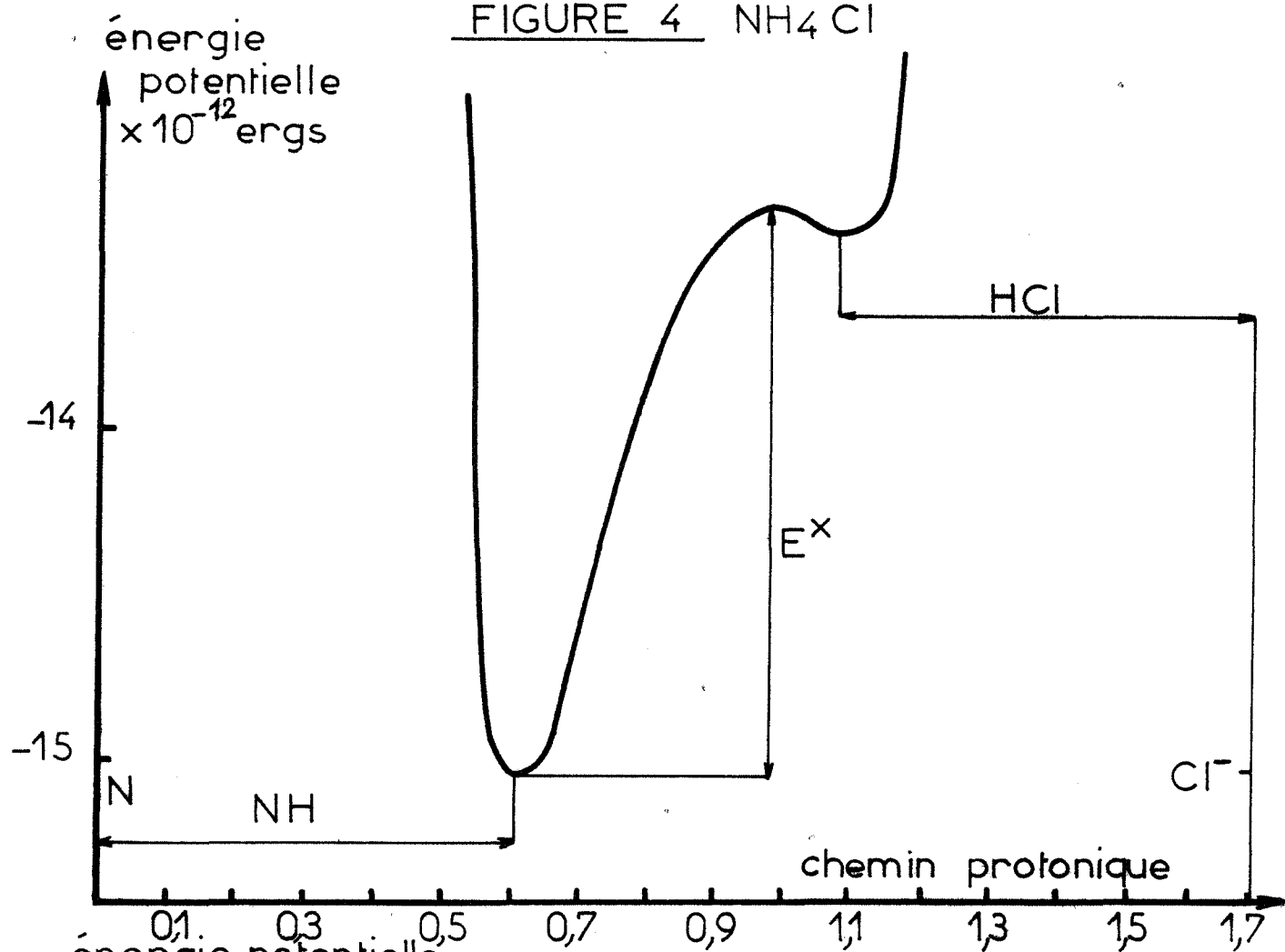
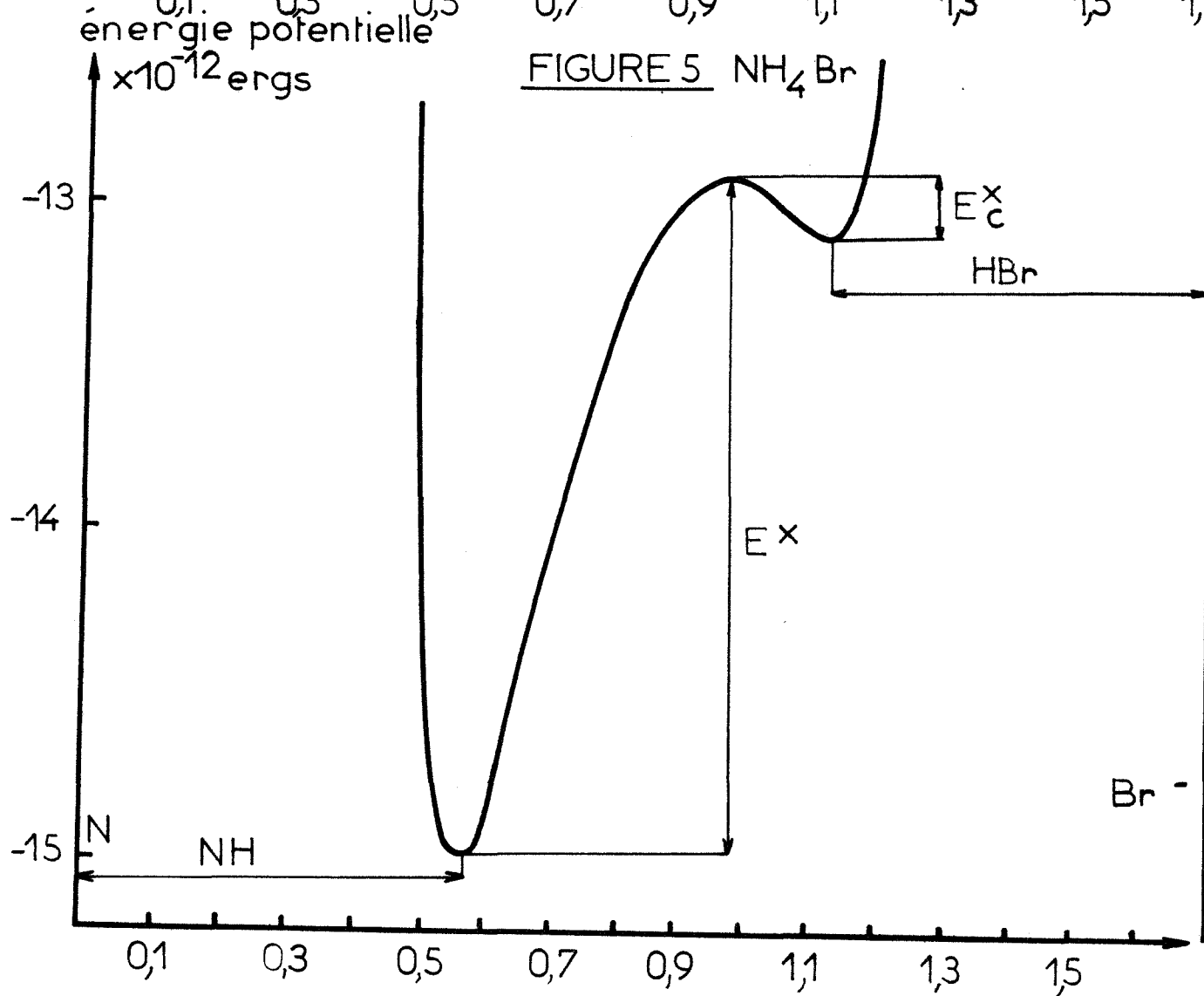


FIGURE 5 NH_4Br

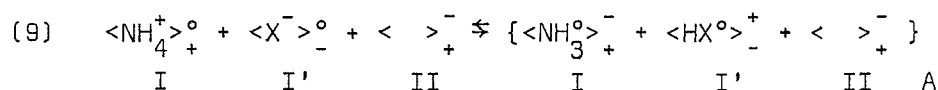


gradient de potentiel est envisageable en faisant l'hypothèse d'une succession de mécanismes élémentaires dont le transfert protonique serait une étape. Dans le paragraphe qui suit nous allons coupler ce transfert des réactions chimiques dont l'effet global sera un saut de lacunes.

IV - INTERPRETATION DE LA CONDUCTION DES BROMURE ET CHLORURE D'AMMONIUM.

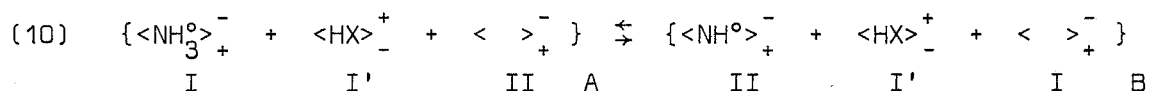
Dans le mécanisme d'Herrington et Staveley, la migration d'une lacune cationique ou anionique a lieu en trois étapes. Elles mettent en jeu les trois types de défauts ponctuels déjà présents dans le solide à l'état d'équilibre. Ainsi dans un élément de volume, la présence d'une lacune cationique favorise le transfert protonique par un phénomène analogue à l'effet inductomère.

A l'approche de la lacune cationique, un proton de l'ion ammonium voisin (figure 6) est rendu plus mobile par attraction coulombienne. Le proton est attiré par la charge effective négative de la lacune. Sa liaison avec l'atome d'azote étant affaiblie, le proton est alors piégé dans le site halogénure voisin, les trois défauts en présence formant une association d'éléments de structure de configuration A dont le schéma réactionnel est résumé dans l'équation (9) :

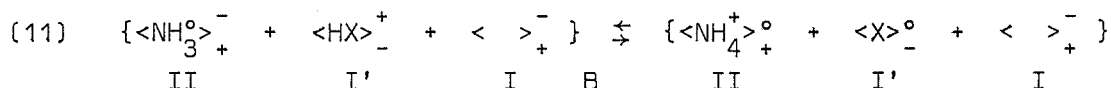


Les indexes I, I' et II repèrent les places relatives des différents sites occupés par le défaut. Ce composé A est une association d'éléments de nature différente à celui du complexe activité. Il correspond plutôt à un minimum d'énergie. Ce composé A est susceptible de réarrangement.

Dans l'étape suivante, par une réaction du type monomoléculaire, le composé A peut prendre la configuration B (figure 7) qui résulte du transfert de NH_3 dans la lacune voisine.



Enfin dans une troisième étape, une réaction de transfert protonique "inverse" libère la lacune (figure 8) :



Les constantes de vitesse \hat{k}_{10} et \hat{k}_4 des réaction 10 et 11 dans le sens

inverse du champ électrique sont considérées comme nulles devant les constantes \vec{k}_{10} et \vec{k}_{11} . De plus, faisant intervenir des espèces chimiques chargées en présence d'un champ électrique, le chemin réactionnel dans un sens n'est pas identique au chemin réactionnel inverse, les barrières énergétiques varient selon le signe du gradient de potentiel et de l'espèce chargée qui se déplace.

A l'état stationnaire les vitesses d'entrée et de sortie des lacunes cationiques dans un volume élémentaire dv sont égales. En outre, il n'y a pas de variations de concentrations $|A'|$ et $|B'|$ des associations de défauts ponctuels de configurations A et B.

Soient L_{cII} la concentration en lacunes cationiques agissant suivant la configuration A et L_{cI} la concentration en lacunes cationiques issues d'une configuration B. L'état stationnaire impose :

$$L_{cII} + L_{cI} = [L_c - |A'| - |B'|]$$

Grâce à ces hypothèses, il est possible de calculer les concentrations des complexes $|A'|$ et $|B'|$ et d'en déduire les vitesses de migration des lacunes cationiques.

En effet, supposons que les réactions 9, 10 et 11 aient des constantes de vitesse \vec{k}_9 , \vec{k}_9 , \vec{k}_{10} , \vec{k}_{11} . D'après le principe de Bodenstein, à l'état stationnaire les vitesses de formation des composés intermédiaires sont nulles d'où :

$$\frac{d|A'|}{dt} = \vec{k}_9 L_{cII} - \vec{k}_9 |A'| - \vec{k}_{10} |A'| = 0 \quad (12)$$

$$\frac{d|B'|}{dt} = \vec{k}_{10} |A'| - \vec{k}_{11} |B'| = 0 \quad (13)$$

Soient v_{II} et v_I les vitesses d'entrée et de sortie des lacunes cationiques du volume dv . Nous avons :

$$v_{II} = \vec{k}_9 L_{cII} - \vec{k}_9 |A'|$$

$$v_I = \vec{k}_{11} |B'|$$

avec : $v_I = v_{II}$

MIGRATION D'UNE LACUNE CATIONIQUE

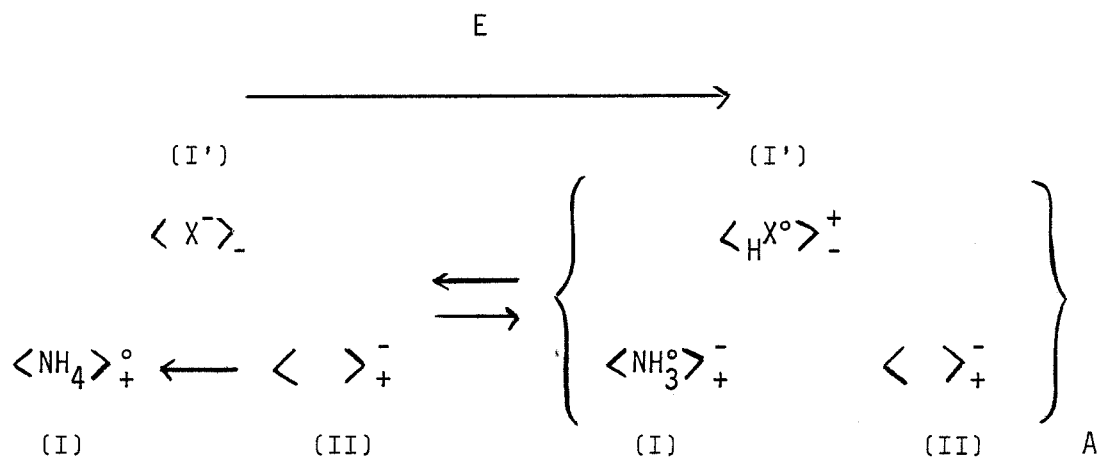


Figure 6 - Réaction 9

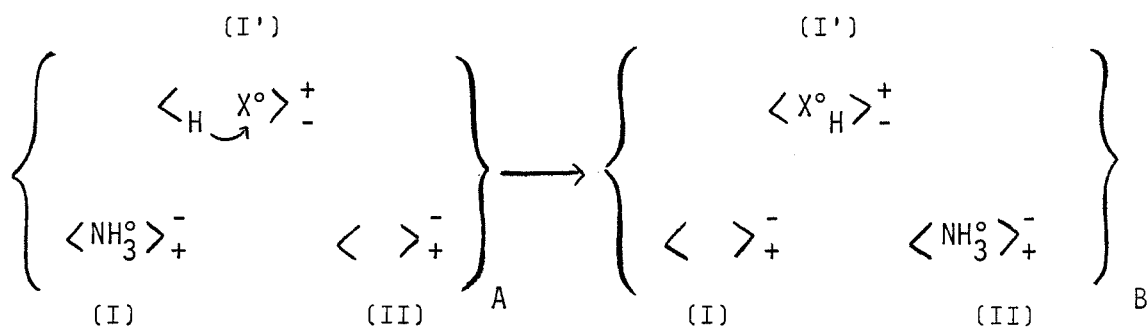


Figure 7 - Réaction 10

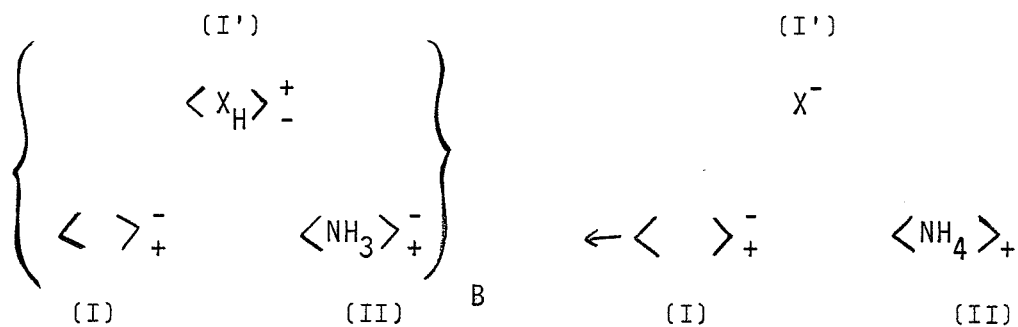


Figure 8 - Réaction 11

En tenant compte des relations (12) et (13), il vient :

$$v_I = v_{II} = \vec{k}_{10} |A'| = \vec{k}_{10} \frac{\vec{k}_g}{\vec{k}_g + \vec{k}_{10}} L_{cII}$$

avec : $L_{cII} + L_{cI} = L_c - |A'| - |B'|$

Les réactions inverses 10 et 11 ayant des constantes de vitesse négligeables nous avons :

$$L_{cII} = L_c / k \quad \text{avec } k \approx 1$$

Soit, en définitive, le nombre de porteurs de charges sous forme de lacunes cationiques migrant à travers le volume dv .

$$\frac{dN_c}{dt} = v_I = v_{II} = \frac{\vec{k}_{10}}{k} \times \frac{\vec{k}_g}{\vec{k}_g + \vec{k}_{10}} L_c \quad (14)$$

Différents cas limites sont possibles :

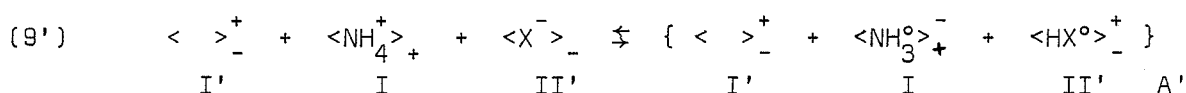
- Si \vec{k}_{10} est petit devant \vec{k}_g , nous obtenons :

$$\frac{dN_c}{dt} = v_I = v_{II} = \frac{\vec{k}_{10}}{k} \times \frac{\vec{k}_g}{\vec{k}_g} L_c \quad (15)$$

- Si \vec{k}_g est négligeable devant \vec{k}_{10} :

$$\frac{dN_c}{dt} = v_I = v_{II} = \frac{\vec{k}_g}{k} L_c \quad (16)$$

De même un raisonnement identique peut être fait à propos de la conduction par lacunes anioniques. Une lacune anionique, sous l'effet du champ E pénètre dans un volume dv en position I' . Elle y subit la suite des réactions suivantes (voir les figures 9, 10, 11) :



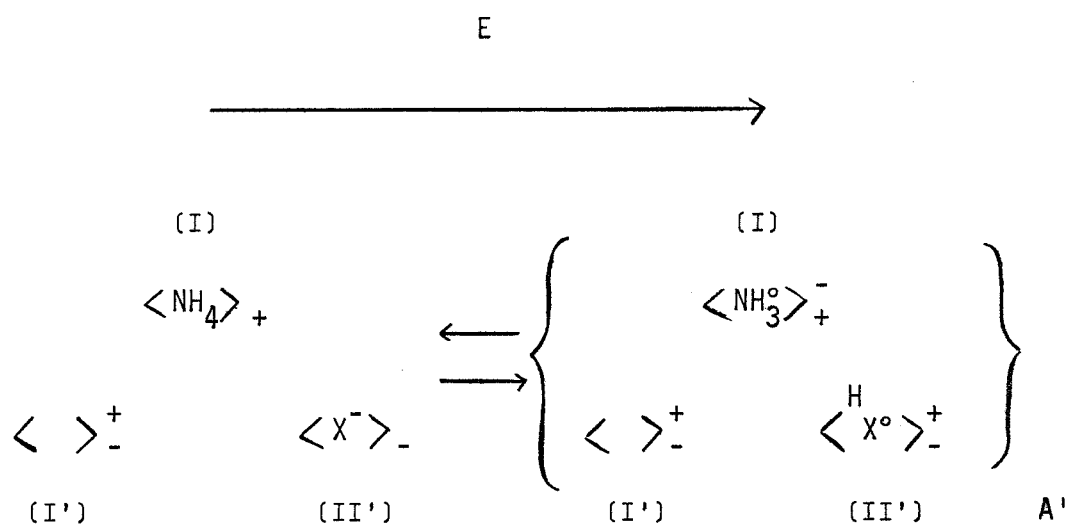


Figure 9 - Réaction 9'

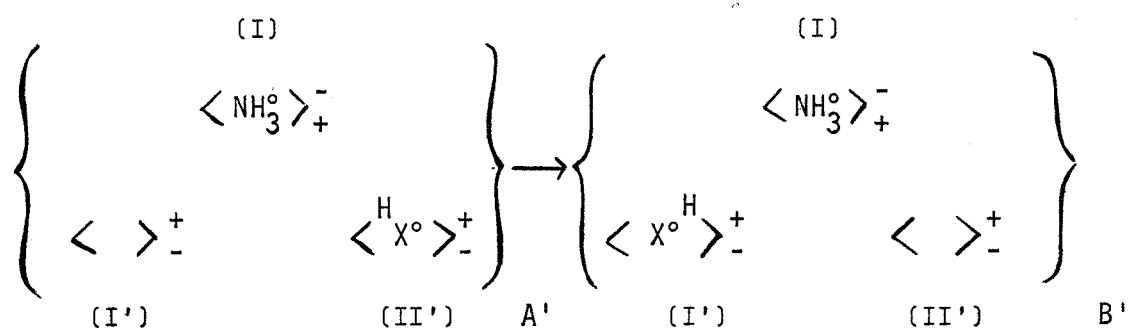


Figure 10 - Réaction 10'

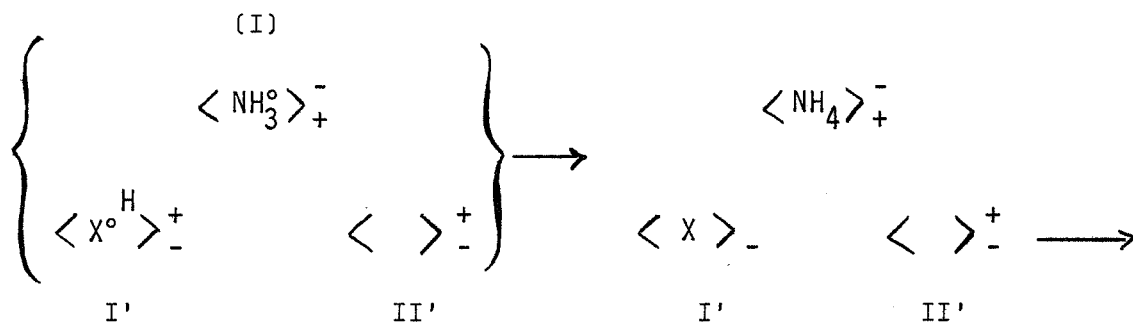
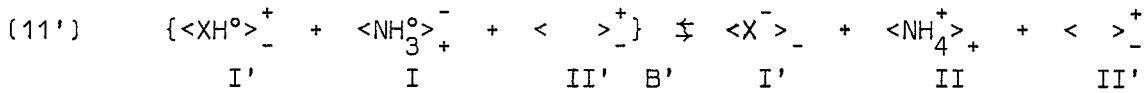
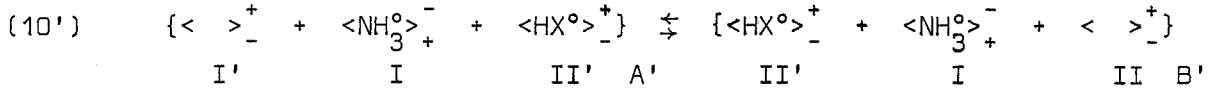


Figure 11 - Réaction 11'



Enfin la lacune anionique sort du volume dv en s'éloignant de la position II' .

Le nombre de porteurs de charge sous forme de lacunes anioniques participant à la conduction à travers le volume dv s'obtient par des expressions semblables aux précédentes (14), (15), (16) et (17). Nous distinguons les constantes relatives aux lacunes anioniques par des primes. Soient :

$$\frac{dNa}{dt} = v'_I = v'_{II} = \frac{\vec{k}'_{10} \vec{k}'_g}{k' \vec{k}'_g + \vec{k}'_{10}} L_a \quad (14')$$

Si \vec{k}'_{10} est petit devant \vec{k}'_g :

$$\frac{dNa}{dt} = v'_I = v'_{II} = \frac{\vec{k}'_{10} \vec{k}'_g}{k' \vec{k}'_g} L_a \quad (15')$$

Si \vec{k}'_g est négligeable devant \vec{k}'_{10} :

$$\frac{dNa}{dt} = v'_I = v'_{II} = \frac{\vec{k}'_g}{k'} L_a \quad (16')$$

Les réactions 9 et 9' mettent en jeu un transfert protonique induit par les mêmes interactions électrostatiques. Celles-ci ont des effets presque identiques que ce soit dans le cas des lacunes cationiques ou dans le cas des lacunes anioniques. Ainsi pour la conduction anionique le proton subit une répulsion de la part de la lacune de charge effective positive. Cela a pour effet d'affaiblir l'attraction entre l'atome d'azote et le proton qui est piégé par l'ion halogénure voisin. Ce mécanisme est identique à une symétrie de signe près à celui décrit plus haut dans le cas d'une conduction anionique. C'est pourquoi nous admettons que les deux réactions équilibrées 9 et 9' ont des constantes de vitesse pratiquement égales. Dans ces conditions les contributions anioniques

et cationiques à la conduction sont équivalentes si k et k' sont pratiquement égaux à 2.

La thermodynamique des processus irréversibles permet de rendre compte des phénomènes chimiques dont les équilibres sont déplacés en permanence par la diffusion des espèces chargées.

Si \vec{A}_c et \vec{A}_a sont les affinités de diffusion des lacunes cationiques et anioniques, la production d'entropie dans le volume dv est donnée par :

$$\sigma_{\text{dif}} = \frac{1}{T} \left[\frac{d\vec{N}_a}{dt} \times \vec{A}_a + \frac{d\vec{N}_c}{dt} \times \vec{A}_c \right]$$

avec :

$$\begin{aligned} \vec{A}_a &= -F \overrightarrow{\text{grad}} \phi - (\overrightarrow{\text{grad}} \mu_a)_T \\ \vec{A}_c &= F \overrightarrow{\text{grad}} \phi - (\overrightarrow{\text{grad}} \mu_c)_T \end{aligned}$$

Les lacunes anioniques se déplacent dans le sens inverse des gradients de potentiels électrique et chimique μ_a , les lacunes cationiques dans le même sens du potentiel électrique et dans le sens inverse au potentiel chimique μ_c .

Sous l'effet d'un potentiel alternatif tel que les espèces chargées trop inertes ne puissent se déplacer ou encore à l'instant initial les gradients de potentiel chimique sont nuls.

$$\sigma_{\text{dif}} = \frac{F \overrightarrow{\text{grad}} \phi}{T} \left[\frac{dN_a}{dt} + \frac{dN_c}{dt} \right]$$

Autrement les gradients, $(\text{grad } \mu_a)_T$ et $(\text{grad } \mu_c)_T$, peuvent être exprimés à l'aide des affinités chimiques des différents mécanismes de conduction, soient $A_g, A_g', A_{10}, A_{11}, A_g', A_g', A_{10}', A_{11}'$. Il faut aussi connaître les affinités d'entrée et sortie dans le volume dv des espèces diffusantes $\vec{A}_{ce}, \vec{A}_{cs}$ pour les lacunes cationiques \vec{A}_{ae} et \vec{A}_{as} pour les lacunes anioniques :

$$\begin{aligned} v_{II} &= l_{II} \vec{A}_{ce} & v_I &= l_I \vec{A}_{cs} \\ v'_{II} &= l'_{II} \vec{A}_{ae} & v'_I &= l'_I \vec{A}_{as} \end{aligned}$$

l_{II}, l_I, l'_{II} et l'_I sont des coefficients de proportionnalité.

En définissant les potentiels chimiques des espèces chargées correspondantes par μ_{as} , μ_{aE} , μ_{cs} , μ_{cE} , nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned}\mu_{cs} - \mu_{cE} &= A_{cs} + A_{cE} + A_9^+ - A_9^- + A_{10} + A_{11} = A_c^x \\ \mu_{as} - \mu_{aE} &= A_{as} - A_{aE} + A_9^+ - A_9^- + A_{10}' + A_{11}' = A_a^x\end{aligned}$$

Il s'en suit que :

$$\sigma_{dif} = \frac{F \text{ grad } \phi}{T} \left[\frac{dN_a}{dt} + \frac{dN_c}{dt} \right] - \frac{1}{T} \left[A_c^x + A_a^x \right] \left[\frac{dN_a}{dt} + \frac{dN_c}{dt} \right]$$

Les courants dus aux lacunes anioniques et cationiques sont :

$$\begin{aligned}I_a &= F \frac{dN_a}{dt} \\ I_c &= F \frac{dN_c}{dt} \quad \text{en réalité} \quad - F \left(- \frac{dN_c}{dt} \right)\end{aligned}$$

soit un flux d'expression :

$$I_a + I_c = FK \left[\text{grad } \phi - (A_c^x + A_a^x) / F \right] \quad (18)$$

K est la conductivité électrique.

Cette relation doit être comparée aux expressions de $\frac{dN_a}{dt}$ et $\frac{dN_c}{dt}$.

La conduction des chlorure et bromure d'ammonium ayant des contributions anionique et cationique semblables ne peut dépendre des énergies mises en jeu par des sauts de lacunes. Elle ne doit dépendre que du saut protonique, il s'en suit que les expressions concernées sont les relations 17 et 17'. Soient :

$$\begin{aligned}\frac{dN_a}{dt} &= \frac{k_g}{2} L_a \\ \frac{dN_c}{dt} &= \frac{k_g}{2} L_c\end{aligned}$$

De plus on peut admettre que la constante de vitesse k_g est proportionnelle à $\text{grad } \phi$. Cette hypothèse peut se concevoir pour un complexe à 3 composés tels que ceux de la configuration A. La lacune, l'ion ammonium et l'ion

halogénure ayant une position identique à celle de la configuration A, le proton peut soit passer sur l'ion ammonium soit être attiré par l'ion halogénure à partir de la position interstitielle. Le complexe activé de la réaction 9 consiste au rapprochement des 3 ions de la configuration A, l'ion hydrogène pouvant passer de l'ion ammonium à l'ion halogénure et vice versa. Le passage dans le sens du champ est proportionnel à $e^{-\frac{ed/2 \text{ grad } \phi}{kT}}$, d étant la distance entre deux sites plus proches voisins, le passage dans le sens inverse est plus difficile, il est proportionnel à $e^{+\frac{ed/2 \text{ grad } \phi}{kT}}$.

Il s'en suit que nous pouvons écrire :

$$k_g = K_g \frac{ed \text{ grad } \phi}{kT}$$

avec $K_g = 2K_o e^{-U/kT}$

Ainsi en tenant compte des formules 17, 17' et 18 nous pouvons en déduire que :

$$I_a + I_c = \frac{eF}{kT} d \text{ grad } \phi K_o e^{-U/kT} [L_a + L_c]$$

Soit en comparant avec la conductivité K :

$$K = \frac{ed}{kT} K_o e^{-U/kT} [L_a + L_c]$$

Il s'en suit, en explicitant L_a et L_c , que nous obtenons l'expression de la conduction intrinsèque :

$$KT = C \exp \left[-(W_s/2 + U)/kT \right]$$

A basse température, les impuretés jouent un rôle prédominant. L'introduction, par exemple, d'une certaine concentration d'impuretés divalentes cationiques augmente la concentration des lacunes cationiques tout en diminuant celles des lacunes anioniques. La neutralité électrique du cristal impose si L_i est la concentration en impuretés :

$$L_c = L_a + L_i$$

L_a devenant négligeable, nous obtenons une conduction extrinsèque telle que :

$$K = L_i A \exp (- U/kT)$$

Nous aurions la même relation avec la même énergie d'activation dans le cas d'une impureté divalente anionique*.

* Le transfert protonique mis en jeu au cours de la conduction est différent de celui étudié au chapitre précédent. Il se fait en présence de lacune et l'énergie U intervenant dans l'expression de la conduction n'est pas reliée aux énergies d'activation E_c et E_c^X . L'étude de $\text{Log} (GT)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ permet d'atteindre les valeurs de U et W_s .

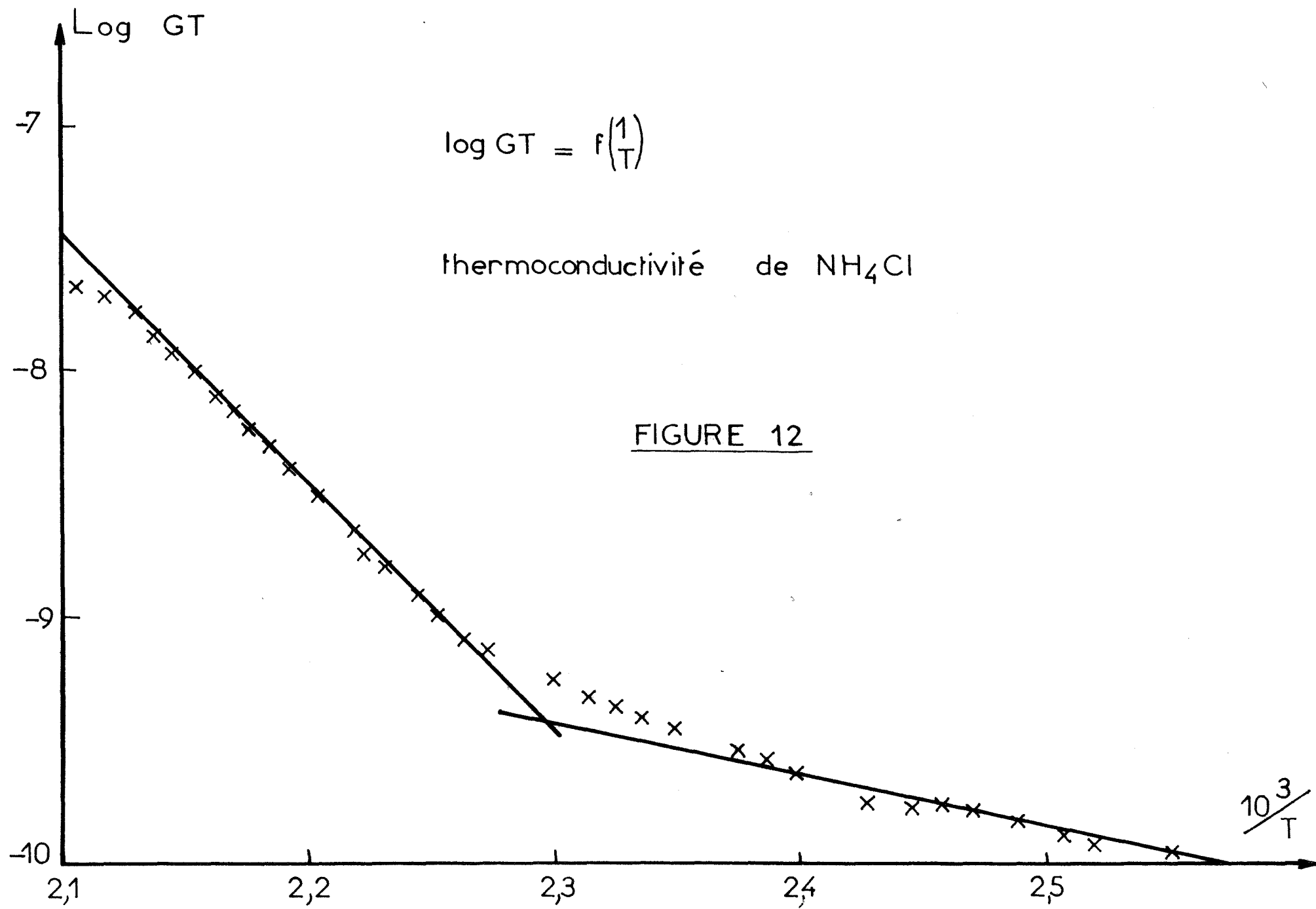
V - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CONDUCTION.

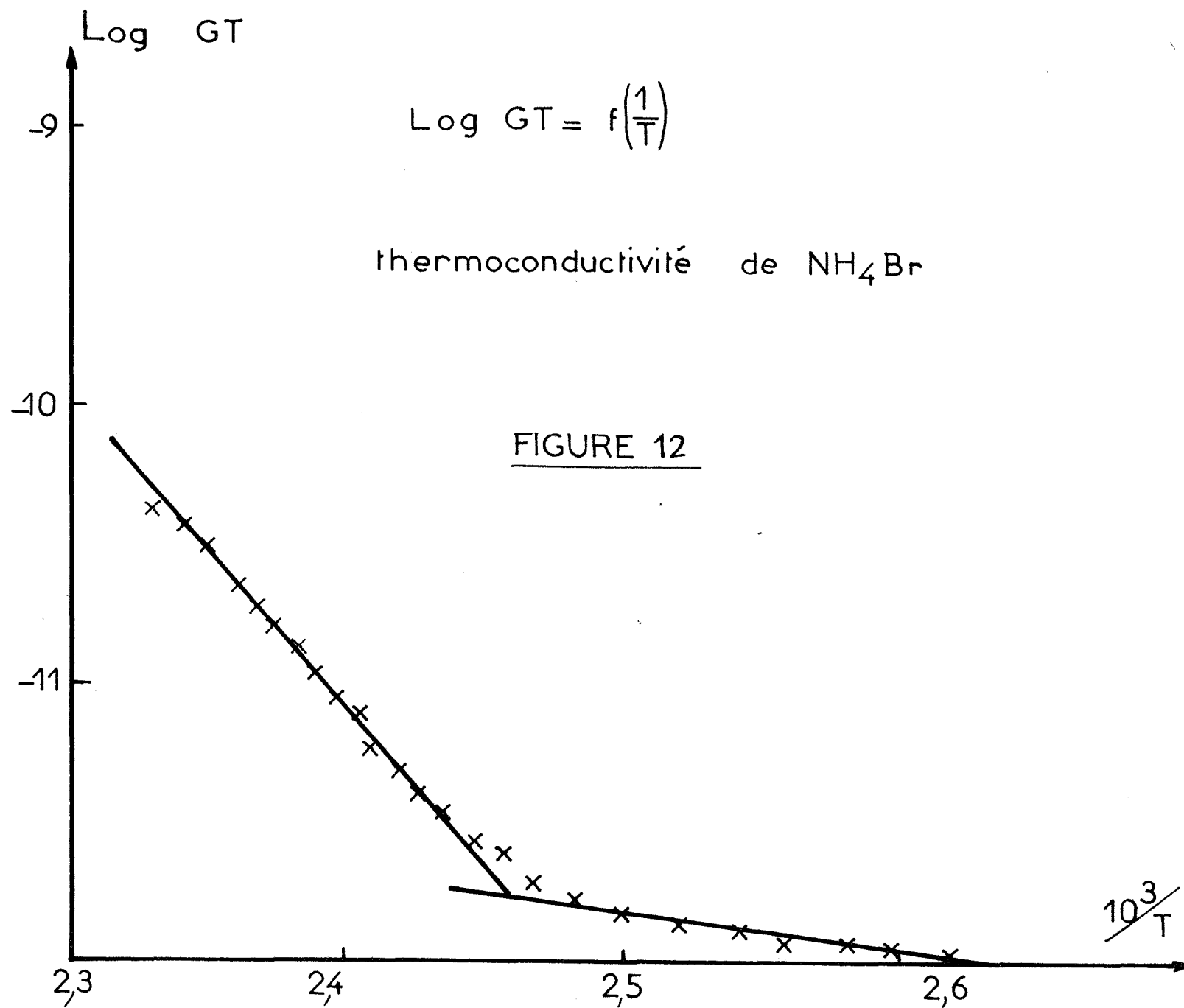
L'étude expérimentale de la conduction du chlorure et du bromure d'ammonium a été réalisée sur le thermoconductimètre à courant alternatif décrit au chapitre IV. Jusqu'à 100° C la conductivité du chlorure d'ammonium n'est pas stable. Dès que nous nous mettons sur un plateau de température, la conductivité se met à diminuer spontanément en fonction du temps. Cela correspond probablement à un départ d'eau, le produit n'étant pas parfaitement sec. A partir de 100° C, la conductivité évolue dans le même sens en fonction de la température. Cependant la première montée de température jusqu'à 180° C induit sur la conductivité des phénomènes non stables qui ne se produisent plus lors de cycles thermiques ultérieurs. Les diminutions de conductivité observées peuvent provenir soit de la relaxation de la pastille, soit de la précipitation d'impuretés qui ne joueront plus de rôle par la suite. A 100° C la conductivité mesurée est de 2×10^{-8} Mhos. La courbe (12) montre l'évolution du logarithme de GT, G étant la conductance, en fonction de l'inverse de la température absolue $1/T$. Nous y remarquons deux domaines linéaires de conceptions extrinsèque et intrinsèque. La mesure des pentes de ces droites donnent les énergies d'activations correspondantes soit 3,7 kcal et 24 kcal.

Admettant une énergie d'activation de 3,7 kcal pour l'énergie de migration des lacunes, nous pouvons en déduire une énergie de formation de défauts Schottky de 41 kcal, soit 1,77 eV ce qui n'est pas trop éloigné de la valeur trouvée au chapitre III, soit 1,97 eV.

A 184° C le chlorure d'ammonium subit une transformation allotropique qui le fait passer de la phase II de structure du type CsCl à la phase I de structure du type NaCl. Au-delà de ce point de transition, la conductivité évolue encore de manière intrinsèque avec une énergie d'activation de 14 kcal. Aux hautes températures, la sublimation devient trop importante pour pouvoir accorder une grande certitude à cette dernière valeur.

L'étude thermoconductimétrique du bromure d'ammonium a été menée de la température ambiante jusqu'à 160° C. Ce sel subit à 138°C une transition allotropique transformant la phase II de structure du type CsCl en phase I de structure du type NaCl. La courbe (12) montre l'évolution de $\log(GT)$ en fonction de





1/T. A 100° C la conductivité est de $1,6 \times 10^{-11}$ Mhos. En phase II les énergies d'activation de conduction extrinsèque et intrinsèque sont respectivement de 21,5 kcal et 3 kcal. Ces valeurs sont à rapprocher de celles trouvées au paragraphe précédent. La concordance est bonne. Elles correspondent à une valeur de l'énergie de formation des défauts Schottky de 1,6 eV. Nous avons trouvé par le calcul direct au chapitre II la valeur de 1,7 eV. En phase I, la conduction intrinsèque a une énergie d'activation plus faible de 16,3 kcal.

A titre de comparaison la même étude a été faite avec un montage série en courant continu sous une tension de 15 V. Les énergies de conduction intrinsèque et extrinsèque sont plus fortes, soient 25 kcal et 4 kcal en phase II. En phase I, nous avons trouvé une énergie d'activation plus faible de 15 kcal. Dans les mesures en courant alternatif comme en courant continu, nous obtenons des variations de conductivité de même ordre de grandeur.

Tous ces résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau qui suit. Nous avons rajouté sur la 3ème ligne les résultats expérimentaux obtenus avec le chlorure de césium de même structure que les sels d'ammonium étudiés en phase II.

Composés	Δg^+ exp Kcal	E exp Kcal	W_s exp eV	W_s th eV
NH ₄ Cl	3,7	24	1,77	1,97
NH ₄ Br	3	21,5	1,6	1,7
CsCl	15	28,8	1,2	1,05

W_s exp est l'énergie de formation des défauts Schottky déduite de l'expérience, W_s th est l'énergie calculée au chapitre III.

Les différents résultats expérimentaux précédents ne sont pas en contradiction avec le mécanisme d'Herrington et Staveley. Il passe par une décomposition interne au réseau de l'halogénure d'ammonium facilité par la présence de lacunes et dont l'énergie de réaction est donnée par l'examen des courbes

thermoconductimétriques.

L'approximation harmonique sur les courbes énergies potentielles de l'interstitiel protonique autour des minimums, définissant la position d'équilibre du proton lié à l'ion ammonium, permet de calculer les fréquences de vibration correspondantes. Nous pouvons les comparer aux valeurs expérimentales déduites des spectres infrarouge. Nous allons donc procéder à l'étude des spectres infrarouge des chlorure et bromure d'ammonium. Avant de déterminer les constantes de force à l'origine de chaque bande d'absorption, nous examinerons les variations possibles de ces spectres avec la température.

VI - ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

SUR LES SPECTRES INFRAROUGE DES CHLORURE ET BROMURE D'AMMONIUM.

Si la structure cubique de type CsCl du bromure et chlorure d'ammonium est incontestable à la température ordinaire (phase II), en revanche la symétrie propre de l'ion ammonium est encore imparfaitement connue. PAULING (76) admet que les ions ammonium dans la phase II n'ont pas de positions d'équilibre définies ; ils ont des mouvements de rotation autour d'axes répartis de façon isotrope. LEVY et PETERSON (77) objectent à cette idée que la chaleur spécifique à volume constant excède de 3 calories par mole et par degré la valeur envisagée à partir de la libre rotation. Dans une étude de spectroscopie infrarouge et Raman, MATHIEU (78) constate que les résultats obtenus ne concordent pas avec une rotation isotrope analogue au cas d'un liquide. Il est conduit à donner aux divers ions ammonium des positions d'équilibre définies dans lesquelles les axes ternaires des tétraèdres ioniques seraient parallèles à ceux de la maille cubique (voir figure 13). Comme NAGAMIYA (79) et DURIG et ANTON (80), il conclut que la meilleure façon de se représenter le solide est de considérer que les ions ammonium occupent de façon désordonnée des positions d'équilibre antiparallèles se rapprochant de la symétrie de groupe O_h (voir figure 14). Il note cependant qu'il serait équivalent d'admettre le passage discontinu de l'ion ammonium d'une position d'équilibre à une autre par échange protonique. Cette dernière remarque plaide en faveur d'un rôle déterminant joué par les protons dans les propriétés physiques, électriques notamment du cristal.

A notre connaissance l'observation des spectres infrarouge des composés d'ammonium de structure cubique du type CsCl n'a pas été faite de façon systématique au-dessus de la température ordinaire. Nous nous proposons, dans un premier temps, d'étudier qualitativement les spectres infrarouge des chlorure et bromure d'ammonium en fonction de la température. Ensuite, nous en déduirons la constante de force de la liaison NH que nous comparerons avec les résultats obtenus précédemment.

Trois régions des spectres infrarouge obtenus subissent des modifications en fonction de la température :

- La région à 1400 cm^{-1} (voir figure 15)

Le chlorure d'ammonium présente deux bandes d'absorption très inégales.

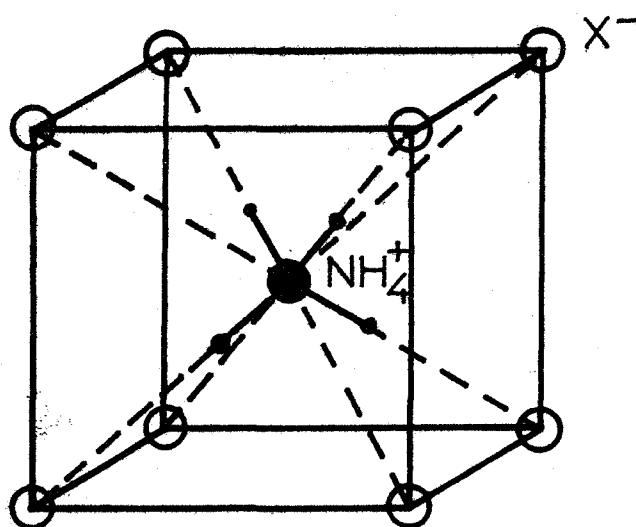
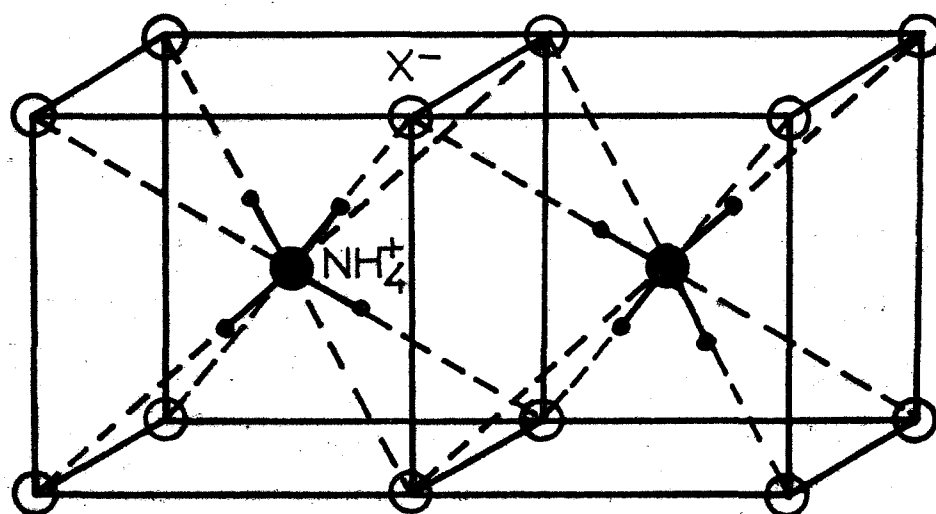


FIGURE 13



symétrie de groupe O_h

FIGURE 14

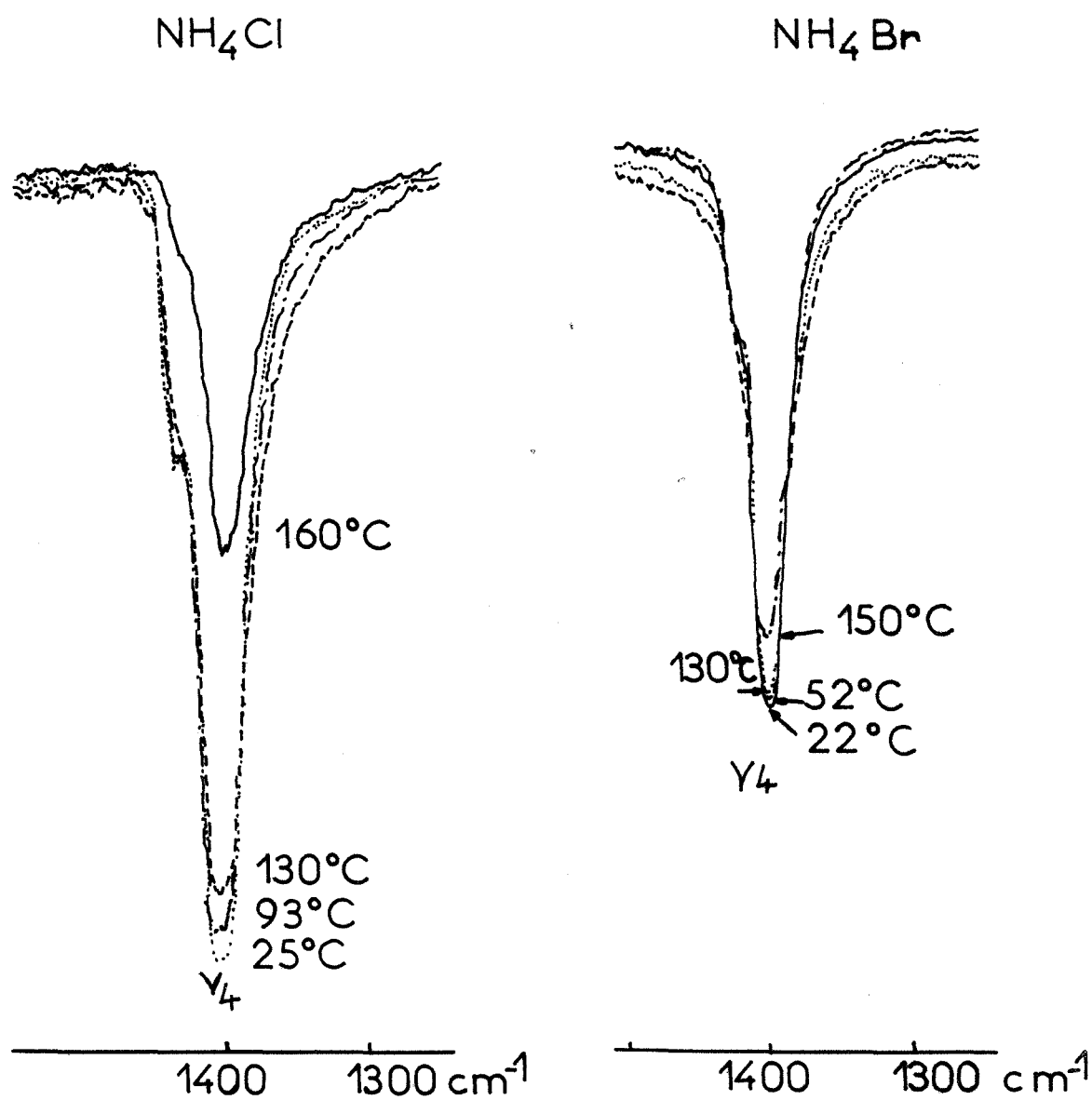


FIGURE 15

Spectres infrarouges de NH_4Br et NH_4Cl dans la région à 1400 cm^{-1}
en fonction de la température

D'une part, la bande à 1406 cm^{-1} voit son intensité diminuer d'un rapport I/I_0 de 14 à 4 à mesure que la température augmente de 25 à 160°C . Il est cependant à noter qu'à cette dernière température, la sublimation importante du sel d'ammonium perturbe nos mesures. Nous remarquons d'autre part, que l'épaulement que constitue la deuxième bande à 1439 cm^{-1} s'estompe en fonction de la température.

Le bromure d'ammonium a un spectre qui varie moins fortement que dans le cas précédent. L'épaulement à 1418 cm^{-1} est moins net. La bande à 1402 cm^{-1} s'élargit et diminue d'intensité à mesure que la température augmente.

- La région à 1700 cm^{-1} (voir figure 16) :

Dans cette région, le spectre du chlorure d'ammonium présente une faible absorption dont il est difficile de déterminer le maximum. A 25°C , ce maximum se trouve à 1760 cm^{-1} . Il se déplace vers les grandes longueurs d'onde à mesure que la température augmente. A 130°C , il se trouve à 1750 cm^{-1} .

Le bromure d'ammonium, en revanche, ne présente pratiquement pas d'absorption dans cette région.

- La région à 3000 cm^{-1} (voir figure 17) :

Trois bandes d'absorption sont observables. Deux d'entre elles se modifient de la même manière que dans les autres régions. La troisième a un comportement anormal.

Dans le cas du chlorure d'ammonium une bande de faible intensité est obtenue à 2800 cm^{-1} . Son intensité varie en sens inverse des autres. Elle croît en fonction de la température. En outre le maximum semble évoluer vers les courtes longueurs d'onde. Une autre raie, assez fine, à 3035 cm^{-1} , voisine avec une raie plus importante à 3130 cm^{-1} .

Dans le cas du bromure d'ammonium, ces trois bandes sont respectivement situées à 2795 cm^{-1} , 3028 cm^{-1} et 3130 cm^{-1} .

La position de ces bandes s'interprète assez bien à partir de la théorie quantique. En effet l'absorption d'une radiation infrarouge par des groupements d'atomes peut généralement être associée au passage de ceux-ci d'un état stationnaire E_i à un autre état stationnaire E_f . La fréquence ν de la radiation incriminée est alors donnée par la relation :

$$h\nu = |E_i - E_f|$$

h étant la constante de Planck.

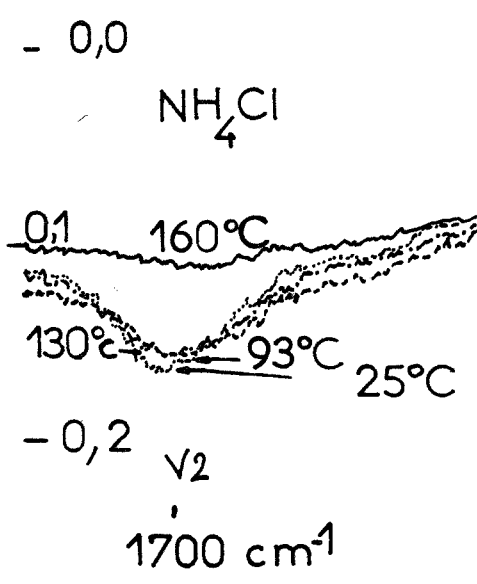


FIGURE 16

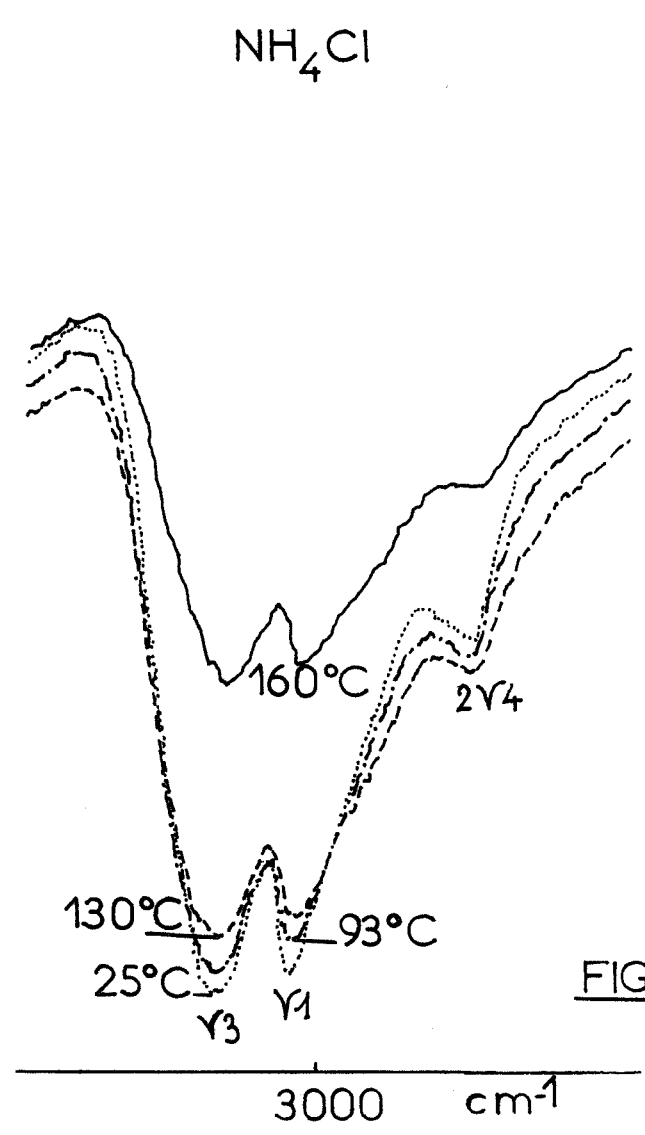
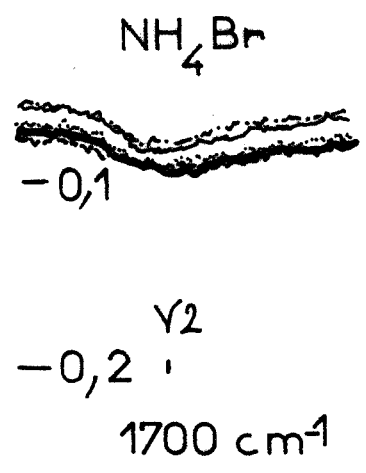
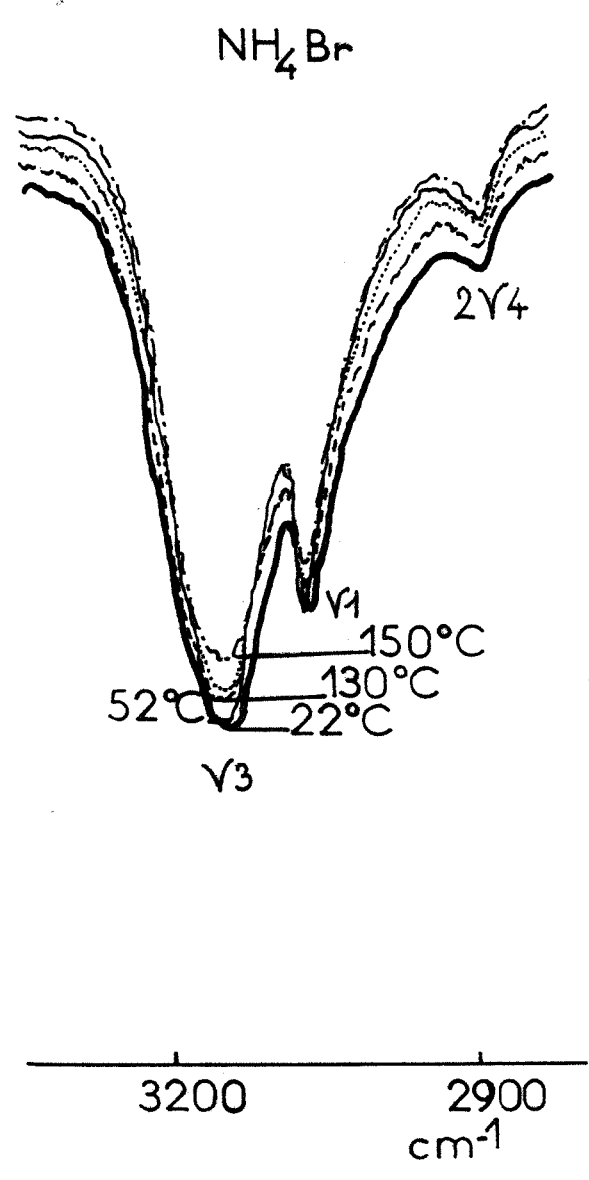


FIGURE 17



Dans l'approximation harmonique, on peut résoudre l'équation d'onde associée à ces groupements (81), l'énergie totale E est la somme des énergies de 3n oscillateurs harmoniques, soient :

$$E = \sum_j E_j$$

avec

$$E_j = h\nu_j (v_j + 1/2) \quad E_{0j} = \frac{h\nu_j}{2}$$

ν_j est la fréquence de vibration de la particule, v_j est le nombre quantique de vibration. E_{0j} est l'énergie de l'oscillateur j à l'état fondamental.

En introduisant les termes spéciaux $G(v_1, \dots, v_j, \dots)$ nous pouvons écrire :

$$G(v_1, \dots, v_j, \dots) = \frac{E}{hc} = \omega_1 v_1 + \dots + \omega_j v_j + \dots + G_0(0, 0, 0, \dots)$$

avec

$$G_0(0, 0, 0, \dots) = \sum_j \frac{E_{0j}}{hc} \quad \text{et} \quad \omega_j = \frac{\nu_j}{c}$$

Nous voyons qu'il y a absorption à la fréquence ν_j si le groupement passe de son état fondamental à un état défini par $(0, 0, \dots, v_j = 1, \dots)$.

Soit alors :

$$\nu_j \text{ cm}^{-1} = \omega_j = G(0, \dots, v_j = 1, \dots)$$

En fait l'amplitude de vibration ne peut être considérée comme infiniment petite par rapport aux distances moléculaires ; les vibrations sont anharmoniques. Il en résulte des interactions d'anharmonicité entre les vibrations de sorte que le terme spécial général est de la forme :

$$G_0(v_1, \dots, v_j, \dots) = \sum_i \omega_i v_i + \sum_i x_i v_i^2 + \sum_{ij} x_{ij} v_i v_j + \dots$$

Cette hypothèse d'anharmonicité rend possible les phénomènes d'interférence entre les diverses fréquences. Ceci explique les difficultés à interpréter les différentes bandes des spectres infrarouges.

Ainsi dans la région à 1400 cm^{-1} , la forte absorption à la fréquence ν_4 (82) est le résultat d'une interaction entre une vibration fondamentale de

l'ion ammonium et d'une vibration basse fréquence du réseau. Pour interpréter la bande d'absorption à 1700 cm^{-1} , il faudrait faire l'hypothèse d'une raie inactive à l'infrarouge ν_6 (78), (80) située respectivement à 391 cm^{-1} et 335 cm^{-1} dans les chlorure et bromure d'ammonium. Elle formerait une combinaison avec la fréquence ν_4 pour donner la fréquence ν_2 observée dans cette région. Cette fréquence ν_2 est inactive dans le cas du bromure d'ammonium.

La bande à 2800 cm^{-1} est une harmonique de ν_4 . A 3000 cm^{-1} la fréquence ν_1 est due à une vibration fondamentale de l'ion NH_4^+ . La fréquence d'absorption ν_3 aux environs de 3100 cm^{-1} est d'interprétation plus complexe. D'après MATHIEU (78), elle proviendrait d'interactions entre $\nu_2 + \nu_4$ et ν_3 donnant lieu à un phénomène de résonnance.

Toutes ces bandes d'absorption s'élargissent en fonction de la température en même temps que les maximums diminuent de hauteur. L'effet d'amortissement peut expliquer ce phénomène. Excitées par une onde électromagnétique incidente, l'onde élastique résultant de la vibration du motif NH_4^+ interfère avec les autres vibrations du cristal. Ces interactions entraînent un amortissement d'autant plus grand que l'agitation thermique est plus importante. Ceci explique en partie la diminution d'intensité et l'élargissement observés des bandes d'absorption en fonction de la température. En outre les raies des spectres de vibration des chlorure et bromure d'ammonium résultent de combinaisons entre les vibrations internes au motif NH_4^+ et les vibrations externes du réseau. Quand la température augmente (les motifs restent en général proches de l'état fondamental) les niveaux de vibrations du réseau se peuplent rapidement, leur combinaison avec les vibrations internes font alors apparaître un élargissement symétrique ou dissymétrique de la bande comme ν_4 et ν_3 . En revanche dans la région à 2800 cm^{-1} la bande harmonique de ν_4 voit son intensité augmenter. Une raison possible serait que l'anharmonicité de la vibration ν_4 augmente en fonction de la température accroissant ainsi l'effet de l'harmonique $2\nu_4$.

Le déplacement des positions des bandes vers les faibles fréquences en fonction de la température s'explique en assimilant une particule à un oscillateur harmonique :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{N}}$$

f et N sont la constante de force et la masse de l'oscillateur considéré. Cette constante de force s'obtient à partir des variations infinitésimales d'énergie de la particule incriminée dans le réseau. Pour les vibrations externes f varie de façon inverse à la distance interréticulaire. Elle diminue donc quand la température augmente. Il s'en suit une diminution correspondante de la fréquence de vibration et un déplacement global du spectre vers les fortes longueurs d'onde. Pour les vibrations internes des ions ammonium il est difficile de conclure, les distances N-H ne s'accroissent pas forcément en relation avec la température. A l'intérieur de leur habitus, les ions NH_4^+ peuvent être liés aux ions Cl^- voisins, par des liaisons hydrogène. MURTHY et MURTY (4) ont calculé une énergie de 4 kcal pour une telle liaison. A mesure que la température augmente, ces interactions entre l'ion ammonium et son voisinage peuvent s'affaiblir du fait de l'augmentation de la distance interréticulaire. La liaison NH se resserre progressivement et la constante de force correspondante augmente. Ceci expliquerait, peut-être, la variation du maximum de l'harmonique $2\nu_4$ vers les fortes fréquences.

Connaissant expérimentalement les fréquences de vibration des spectres infrarouge, nous nous proposons de déterminer la constante de force définissant la force de la liaison NH dans la configuration de l'ion ammonium. Cela revient à déterminer l'énergie potentielle V en fonction des déformations des éléments constitutifs de l'ion. Si nous prenons comme origine des potentiels le potentiel V_0 de l'ion ammonium au repos et si nous supposons que les déplacements atomiques sont petits, la fonction potentielle est alors une forme quadratique de ces déplacements :

$$2V = \sum_{i,j=1}^n f_{ij} q_i q_j$$

n est égal au nombre d'atomes constitutifs de l'ion moins les 6 paramètres déterminant la position d'un trièdre mobile lié à l'ion par rapport à un trièdre de référence fixe. q_i et q_j sont les déplacements internes des divers atomes. Diverses hypothèses sont possibles sur la façon de prendre ces déplacements déformant l'ion ammonium.

L'hypothèse des forces de valence attribue une constante de force f à chaque liaison NH. Une autre constante de force f_δ s'oppose aux variations d'angle entre chacune de ces liaisons. A ce moment, si l est la distance NH, les divers nombres d'ondes du spectre de vibration sont liés de la façon suivante (11) :

$$\lambda_1 = \frac{f}{m_H}$$

$$\lambda_2 = \frac{3f\delta}{m_H l^2}$$

$$\lambda_3 + \lambda_4 = \frac{f}{m_H} \left(1 + \frac{4m_H}{3m_N}\right) + 2 \frac{f\delta}{m_H l^2} \left(1 + \frac{8m_H}{3m_N}\right)$$

$$\lambda_3 \lambda_4 = \frac{2ff\delta}{m_H l^2} \left(1 + \frac{4m_H}{m_N}\right)$$

m_N et m_H sont les masses respectives des atomes d'azote et d'hydrogène.

L'hypothèse des forces centrales entre les atomes constitutifs de l'ion ammonium signifie que la force agissant sur un atome donné est la résultante des attractions et répulsions de tous les autres atomes. Il est équivalent d'écrire que la fonction énergie potentielle est une fonction quadratique des variations de distance Q_i entre les atomes, soit :

$$2V = \sum_i f Q_i^2$$

si f_1 est la constante de force le long de la ligne NH et f_2 celle suivant les directions HH, les λ du spectre de vibrations sont alors liées par le système suivant :

$$\lambda_1 = \frac{f_1}{m_H} + 4 \frac{f_2}{m_H}$$

$$\lambda_2 = \frac{f_2}{m_H} - \frac{f'}{m_H}$$

$$\lambda_2 + \lambda_4 = \frac{2f_2}{m_H} + \frac{4m_H + 3m_N}{3m_H m_N} f_1 - \frac{2(3m_N + 16m_H)}{3m_N m_H} f'$$

$$\lambda_2 \lambda_4 = \frac{2(4m_H + m_N)}{3m_N m_H^2} (f_1 f_2 - 8f_2 f' - 5f_1 f' - 8f'^2)$$

f' est une constante ayant les dimensions d'une constante de force qui tient

compte du fait que la résultante des forces sur un atome d'hydrogène est nulle au repos bien qu'aucune des forces individuelles ne le soit.

Les équations du système ne sont pas indépendantes, il est plus facile de déterminer f_2 par une combinaison des équations précédentes.

$$\lambda_3 + \lambda_4 - \frac{4m_H + 3m_N}{3m_N} \lambda_1 - \frac{2(3m_N + 16m_H)}{3m_N} \lambda_2 = - \frac{4(m_N + 4m_H)}{m_N m_H} f_2$$

Nous avons rassemblé les résultats obtenus par les méthodes des forces de valence et des forces centrales, d'une part, et celle du calcul direct dans le réseau par approximation harmonique, d'autre part, dans le tableau qui suit. Les nombres d'ondes sont en cm^{-1} et les constantes de force 10^5 dynes/cm.

	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	f	$f\delta/l^2$	f_2	f_1	k
NH_4Cl	3035	1760	3130	1406	5,42	0,61	0,72	2,6	4,57
NH_4Br	3028		3130	1402	5,40	0,58	0,67	2,72	3,72

La comparaison des valeurs de f, f_1 et k montre que la valeur de la constante de force de la vibration protonique trouvée à partir du chemin énergétique critique est encadrée par les valeurs déduites des deux méthodes d'interprétation des spectres de vibration. Il est à noter que l'hypothèse des forces de valence permet d'obtenir une valeur f très proche de la constante calculée k.

VII - CONCLUSION

Nous avons complété notre modèle de réseau des chlorure et bromure d'ammonium. Il est possible d'envisager à l'intérieur même de la phase solide un transfert protonique. Cette réaction a lieu en une seule étape avec un passage par un complexe activé ternaire. En s'appuyant sur les calculs énergétiques des chapitres précédents nous avons pu calculer les énergies d'activation et de réaction d'un tel processus.

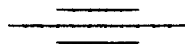
Nous avons montré que le mécanisme d'Herrington et Staveley n'était pas en contradiction avec l'hypothèse d'une décomposition interne. Cela nous a conduit à expliquer la conduction par une suite de réactions élémentaires dont le processus déterminant était le transfert protonique. Ce saut intervenant dans la conduction par lacunes cationiques ou anioniques, nous avons pu interpréter la contribution identique des lacunes de charges opposées à la conduction intrinsèque de ces sels.

Enfin les courbes énergie potentielle du proton en fonction de sa position sur le segment de droite joignant deux ions NH_4^+ et X^- voisins nous ont permis de déterminer la constante de force des vibrations NH ainsi que les positions d'équilibre des protons dans l'ion ammonium et le défaut "acide". Une étude des spectres infrarouges nous a fait constater que les constantes de force trouvées par calcul direct concordent très bien avec celles déduites expérimentalement des spectres.

CHAPITRE VI

ETUDE THERMODILATOMETRIQUE

DES TRANSFORMATIONS ALLOTROPIQUES II \rightleftharpoons I.



I - INTRODUCTION : BIBLIOGRAPHIE

Entre la température ambiante et 200° C le bromure et le chlorure d'ammonium subissent une transformation allotropique. Ils passent du système cubique simple du type CsCl, stable à basse température, au système cubique faces centrées du type NaCl, stable à haute température.

Dans le cas du bromure d'ammonium, le passage de la forme II basse température à la forme I haute température a lieu à des points de transition différents selon les auteurs. SCHEFFER (83), par exemple, situe cette transformation entre 137,2° C et 139,5° C. BRIDGMAN (84) indique 137,8° C. Dans leur étude par diffraction électronique LEVY et PETERSON (77) note 137° C. Plus récemment HOVI (85) détermine cette température par radiocristallographie à 137,8° C. En utilisant l'analyse directe MAURAS (86) repère qu'au cours de transformations successives la température de transition évolue de 144,2° C à la première transition à 146,2° C aux suivantes.

La transformation inverse (I → II) apparaît à des températures inférieures. MAURAS indique 128° C et 127° C. VERNAY (71) constate également une amplitude d'hystérèse de 22° C, la transformation vers la forme basse température ayant lieu entre 120 et 125° C.

Les études sur la transformation du chlorure d'ammonium sont plus délicates à mener car au moment de la transition il y a un commencement de sublimation. Néanmoins les résultats trouvés sont similaires à ceux du bromure d'ammonium. Ainsi SCHEFFER (83) observe un point de transition compris entre 174 et 187° C. Par la suite HACHMEISTER (87) trouve une température de 184,3° C pour la transformation de la forme basse température à la forme haute température (II → I). POYHONEN (88) utilisant la dilatométrie volumique indique 183,1° C. Par étude infra rouge PERRY et LOWNDES (89) déterminent 184,7° C. Les études systématiques de VERNAY (71) employant l'analyse thermique différentielle, la thermoradiocristallographie et la thermodilatométrie linéaire montrent que la transition II → I varie de 181° C à 184° C lors d'une montée en température. La transformation inverse se situe entre 170° C et 175° C donnant une hystérèse de 11° C.

Cette disparité entre les déterminations de la température de transition provient en fait de l'imperfection du cristal. Considérant deux phases II et I d'un même composé en équilibre la variance d'un tel système est 1 ; par conséquent à pression donnée la température d'équilibre est déterminée. Or il n'est pas sûr que le solide constitue réellement une phase homogène en lui-même. Non seulement il contient des défauts thermiques tels que nous les avons étudiés dans les chapitres précédents mais il renferme aussi des défauts de structure plus complexes. Ainsi il existe des distorsions de structure telles les dislocations ou encore les germes éventuels de la phase non stable à la température d'étude. Des contraintes importantes sont créées à l'intérieur du solide. Il en résulte que la phase cristalline n'est pas parfaitement définie thermodynamiquement. En dehors des variables telles que la température et la pression interviennent aussi toutes ces contraintes internes. RAO et ses collaborateurs (90-91) expliquent la forte hystérésis observée lors des transformations allotropiques des solides ioniques par la participation de ces contraintes ; la germination de la phase I au sein de la phase II de masse spécifique supérieure implique des déformations nécessitant une énergie d'activation de tension plus grande que lors de la transformation inverse. RAO introduit des énergies de tension différentes dans les transformations directe et inverse pour interpréter ces phénomènes d'hystérésis.

L'imperfection du cristal entraîne aussi une température de début de transformation mal définie si bien que l'expérimentateur n'est pas maître de son déclenchement. Celui-ci est obligé de monter la température du cristal jusqu'au moment du changement de structure. En outre la transition n'est pas instantanée ; par exemple, l'étude radiocristallographique du bromure d'ammonium montre la présence simultanée des deux phases cristallines du type CsCl et NaCl. Au moment de l'observation du changement de structure, la transformation a débuté à une température inférieure à celle que l'expérimentateur maintient constante. La cinétique des transformations du chlorure et bromure d'ammonium a été étudiée par POYHONEN (94), il trouve une loi exponentielle de la forme :

$$\alpha = 1 - e^{-kt}$$

α est le degré d'avancement, k une constante dépendant de la température.

En outre VERNAY, reprenant les études thermodynamométriques de ces composés d'ammonium, ne parvient pas à vérifier une équation simple donnant le degré d'avancement en fonction du temps. De plus l'énergie d'activation variant

en fonction du degré d'avancement, les courbes cinétiques ne suivent pas la loi d'Arrhénius.

En général l'interprétation de la cinétique des transformations allotropiques des sels ioniques est basée sur la théorie de germination et croissance (95). Le point de départ consiste à considérer une transformation allotropique comme une réaction du type Solide 1 \rightleftharpoons Solide 2 impliquant la rupture ou la modification de liaisons interioniques. L'analogie avec une réaction chimique classique devient alors possible en utilisant l'expression de Poliany pour la constante de vitesse du phénomène activé rompant une liaison chimique.

$$k = v \exp - E/kT$$

Cette loi est appliquée à l'ensemble des étapes du processus imaginé pour la transformation. Ainsi il est possible de faire l'hypothèse que le solide contient initialement des germes potentiels donnant au cours de la réaction des germes stables qui croissent.

Ils peuvent se former en une seule étape avec une vitesse, à l'instant t , proportionnelle au nombre de germes potentiels restants, soit :

$$\frac{dN}{dt} = k(N_0 - N)$$

N est le nombre de germes formés, N_0 le nombre de germes potentiels initiaux. L'intégration de cette équation différentielle aboutit à une loi exponentielle du degré d'avancement en fonction du temps.

$$N = N_0 e^{-kt}$$

Il se peut aussi qu'un germe soit la résultante d'étapes intermédiaires. L'application de l'expression de la vitesse précédente à chacune de ces étapes conduit à une vitesse de germination proportionnelle à une puissance du temps soit :

$$\frac{dN}{dt} = A t^{\beta-1} \quad (\text{Loi de BAGDASSARIAN})$$

β est le nombre d'étapes intermédiaires.

En outre les germes en croissant peuvent détruire une partie des germes potentiels initiaux. L'hypothèse de cette ingestion conduit à la loi de Mampel :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A (1 - \alpha) e^{-kt}$$

La croissance de ces germes se faisant d'une façon isotrope ou anisotrope, la loi finale est la résultante d'un processus de germination et d'une des formes de croissance.

Chacune de ces lois s'ajustent bien à des transformations allotropiques particulières. Mais elles n'ont pas la généralité suffisante pour s'appliquer aux cinétiques des transformations du chlorure et bromure d'ammonium. Ce manque de généralité peut provenir du fait qu'à l'intérieur du solide l'apparition et la croissance d'une nouvelle phase ne mettent pas seulement en jeu deux entités ioniques mais plutôt toute une configuration impliquant des actions énergétiques à courte et longue distance. C'est pourquoi l'expression de Poliany de la constante de vitesse faisant intervenir l'hypothèse d'une véritable liaison ne convient pas bien. La théorie statistique d'Erofeiev (96) des transformations permet d'obtenir un point de départ plus satisfaisant en évitant toute hypothèse particulière sur la nature chimique du phénomène étudié.

II - THEORIE D'EROFEIEV

Soit q_i^k la probabilité élémentaire pour que la $i^{\text{ième}}$ particule du composé initial α ne se transforme pas en composé α pendant le $k^{\text{ième}}$ intervalle de temps.

Soit la probabilité Q_i de l'évènement complexe qui consiste en ce que la $i^{\text{ième}}$ particule ne passe pas sous forme β jusqu'au temps t ; donc si nous avons :

$$0 < t_0 < t_1 < t_2 \dots < t_{k-1} < t_k \dots < t_n = t$$

nous pouvons écrire :

$$Q_i = \prod_{k=1}^n q_i^k \quad (1)$$

Soit la probabilité P_i pour que cette $i^{\text{ième}}$ particule réagisse avant le temps t et soit p_i^k la probabilité pour qu'elle réagisse pendant le $k^{\text{ième}}$ intervalle de temps. Avec ces nouvelles probabilités, l'expression de la formule (1) devient, en passant à une forme logarithme :

$$\text{Log} (1 - P_i) = \sum_{k=1}^n \text{Log} (1 - p_i^k)$$

En faisant tendre n vers l'infini , nous en déduisons :

$$\text{Log} (1 - P_i) = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=1}^n \text{Log} (1 - p_i^k)$$

En remarquant que p_i^k est petit, il est possible un développement limité jusqu'au terme du 1^{er} ordre.

$$\sum_{k=1}^n \text{Log} (1 - p_i^k) = - \sum_{k=1}^n p_i^k$$

Si on pose : $p_i = \lim_{t_k - t_{k-1} \rightarrow 0} \frac{p_i^k}{t_k - t_{k-1}}$ quand $t_k - t_{k-1}$ tend vers zéro, nous

pouvons alors écrire :

$$\text{Log} (1 - P_i) = - \int_0^t p_i dt$$

L'expression est valable pour toutes les particules i . En introduisant le facteur de normalisation $\frac{1}{N}$, N étant le nombre de particules contenues dans le cristal, nous obtenons :

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \text{Log} (1 - P_i) = - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \int_0^t p_i dt$$

Si P et p sont les probabilités moyennes de P_i et p_i , il est possible d'écrire :

$$\text{Log} (1 - P) = - \int_0^t p dt$$

Lorsque N est suffisamment grand, P est identifié à la fraction α transformée :

$$\alpha = 1 - \exp \left(- \int_0^t p dt \right) \quad (2)$$

Soit en différentiant :

$$\frac{d\alpha}{dt} = p (1 - \alpha)$$

$$\text{d'où} \quad \frac{d\alpha}{1 - \alpha} = p dt \quad (3)$$

Par la suite nous allons expliciter cette densité de probabilité p de l'acte élémentaire consistant en la transformation d'une particule de configuration α en configuration β . Nous serons conduits à imaginer des mécanismes élémentaires de germination et croissance. A chacune de ces étapes nous affecterons une probabilité dont la combinaison nous permettra de déduire des équations cinétiques du phénomène global qui caractérise les transformations allotropiques. Enfin nous comparerons nos résultats théoriques avec les courbes dilatométriques et conductimétriques obtenues à partir des transformations des bromure et chlorure d'ammonium.

III - ETUDE DE GERMINATION

La germination est l'apparition d'une configuration β au sein d'une phase α . Elle exige plusieurs conditions :

- L'énergie moyenne d'une particule participant à la nucléation doit être suffisante pour franchir une barrière de potentiel ω_G . Cette énergie est nécessaire pour vaincre la cohésion initiale du cristal et permettre l'apparition d'une configuration activée du futur germe. ω_G est liée à la mobilité des ions.

- Il faut, en outre, que cette particule activée s'intègre à une configuration de n autres particules constitutives du germe. L'élément de volume β créé à des dimensions au moins égales au motif cristallin n est donc supérieur à 4.

Ainsi au moment de la germination, chaque particule peut être amenée à franchir la barrière ω_G pendant une fraction $e^{-\omega_G/kT}$ du temps. Il s'en suit que la probabilité pour qu'une particule i soit susceptible de participer à la formation d'un germe est :

$$p_i = e^{-\omega_G/kT}$$

La germination effective de β exige la présence de i particules. Soit $p_2(n)$ la probabilité pour que n particules d'énergie individuelle suffisante constituent une configuration d'énergie minimum. La probabilité de formation d'un germe à un instant donné est :

$$p = p_2(n) e^{-n \omega_G/kT}$$

Le nombre de particules contenues dans un germe dépend de la variation d'enthalpie libre au cours de la transformation pour une unité de volume du solide α (19). L'apparition d'un germe crée, en effet, une interface d'énergie $4 \pi r^2 \sigma$ où σ est l'énergie d'interface par unité d'aire. Si ΔG est la variation d'enthalpie libre au cours de la transformation, le bilan global d'énergie libre donne :

$$\Delta F = \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G + 4 \pi r^2 \sigma$$

Le germe est en général instable et il faudra fournir de l'énergie d'activation tant que l'énergie ΔF ne deviendra pas minimum. Soit :

$$\frac{d \Delta F}{dn} = 0$$

$$\text{d'où } \Delta F = \frac{16 \pi \sigma^3}{3(\Delta G)^2} \quad \text{et} \quad r_c = \frac{2\sigma}{|\Delta G|}$$

r_c est le rayon critique du germe.

Assimiler les germes à une sphère paraît un peu exagéré dans la mesure où le nombre de mailles participant à sa formation est faible. Une autre forme ne changerait que les coefficients numériques et non la structure des expressions. Ainsi il paraît convenable d'écrire :

$$\Delta F = \frac{k' G}{(\Delta G)^2} \quad \text{et} \quad r_c = \frac{k'_c}{|\Delta G|}$$

A l'équilibre, la variation d'enthalpie libre est nulle, donc :

$$\Delta G_e = \Delta H_e - T_e \Delta S_e = 0$$

A une température T , nous pouvons écrire :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

En négligeant les variations de ΔH et ΔS avec la température et en combinant les deux dernières relations nous obtenons :

$$\Delta G = (T_e - T) \Delta S$$

Ainsi au voisinage de la température de transition T_e , la variation d'enthalpie libre est proportionnelle à la différence de température ΔT .

Il s'en suit que le nombre de particules constitutives d'un germe est inversement proportionnel au cube de cette différence de température. $p_2(n)$ est la probabilité pour que la variation d'énergie globale soit minimale, donc :

$$\Delta F = \frac{k_G}{(\Delta T)^3}$$

L'expression de la probabilité de formation d'un germe, à un instant donné, est :

$$p = e^{-\frac{1}{kT} \left(\frac{k_G}{(\Delta T)^2} + n \omega_G \right)} = K(T)$$

Ainsi en reprenant la relation (3) et en admettant que la probabilité p est proportionnelle au nombre de germes N du solide β nous pouvons écrire :

$$N = N_0(T) [1 - \exp(-K(T) t)]$$

soit en différentiant :

$$\frac{dN}{dt} = N_0(T) K(T) [N_0(T) - N] = N_0(T) K(T) \exp(-K(T) t)$$

$N_0(T)$ est le nombre de germes potentiels. La réaction de germination est donc du 1^{er} ordre.

IV - ETUDE DE LA CINETIQUE DE CROISSANCE DU GERME

Nous supposons que nous ne sommes pas en présence d'une solution solide et que la croissance a lieu à partir d'une interface. L'acte élémentaire à envisager réside dans le passage d'un ion, occupant un site normal en phase α , sur une configuration β . La vitesse de croissance des germes β en phase α dépend de plusieurs facteurs :

- A l'interface $\alpha\beta$ les ions doivent franchir une barrière de potentiel qui leur permettra de rompre leur liaison à courte distance avec leurs voisins dans la configuration initiale. Si ω_c est la hauteur de cette barrière de potentiel, la probabilité q_i par unité de temps pour qu'il y ait passage possible en phase β est :

$$q_i = v^+ e^{-\omega_c/KT}$$

La hauteur de ω_c dépend du bouleversement des structures lors de la transformation allotropique de la phase α en phase β . v^+ est la fréquence de vibration moyenne de l'ion dans le réseau initial, ω_c est l'énergie d'activation pour qu'un anion ou un cation puisse passer en phase β . Cette énergie est une énergie moyenne car il est vraisemblable que les nombreux défauts thermiques et mécaniques à l'intérieur du réseau induisent des hétérogénéités énergétiques.

- Le passage en phase β n'aura lieu que si la particule considérée tend vers une position liée à la structure même de l'interface $\alpha\beta$. Soit q_c la probabilité pour que ces conditions géométriques d'épitaxie soient remplies. La vitesse de croissance s'écrit alors :

$$v = q_c v^+ e^{-\omega_c/KT}$$

q_c ne dépendant que de l'interface $\alpha\beta$, nous admettons que les conditions de transfert entre les deux structures restent identiques à elles-mêmes tout au long de la transformation quelle que soit la position de l'interface. q_c est donc assimilable à une constante indépendante du temps et de la température.

En faisant l'hypothèse d'une croissance homogène d'un germe sphérique

qui a pris naissance à l'instant T , le rayon $r(t, T)$ de ce germe est égal à :

$$r(t, T) = \int_T^t v(t) dt$$

Ainsi :

$$r(t, T) = q_c v^+ e^{-\omega_c/kT} (t - T)$$

En posant :

$$K_c = q_c v^+ e^{-\omega_c/kT}$$

il vient :

$$r(t, T) = K_c (t - T)$$

V - CINETIQUE DE TRANSFORMATION ALLOTROPIQUE

En reprenant les résultats des deux paragraphes précédents nous en déduisons l'équation cinétique de la transformation globale. En effet la probabilité de croissance à l'instant t , soit $p dt$, pendant le temps dt est proportionnelle au volume total des couches sphériques formées autour des germes qui ont pris naissance à l'instant T . Nous supposons qu'il n'y a pas d'ingestion. Ainsi le rayon des sphères limites étant respectivement :

$$\begin{aligned} r(t, T) &= K_c (t - T) \\ r(t + dt, T) &= K_c (t + dt - T) \end{aligned}$$

nous avons :

$$p dt = dt \int_0^t 4\pi K_c^2 (t - T)^2 N_0 K \exp(-KT) dT$$

soit
$$p = 4\pi K_c^2 N_0 \left\{ t^2 - \frac{2}{K}t + \frac{2}{K^2} [1 - \exp(-Kt)] \right\}$$

Au début de la réaction t est petit, en faisant un développement limité nous obtenons :

$$p \sim 4\pi K_c^2 N_0 K \frac{t^3}{3}$$

Dans ce cas, en reprenant l'expression 2 du degré d'avancement, nous obtenons :

$$\alpha \sim 1 - \exp \left[- \int_0^t 4\pi K_c^2 N_0 K \frac{t^3}{3} dt \right]$$

$$\alpha \sim 4\pi N_0 K_c^2 K \frac{t^4}{12}$$

d'où
$$\alpha \sim At^4$$

Ensuite la réaction se propageant, t devient grand, un développement limité permet d'écrire :

$$\begin{aligned} p &\sim 4\pi K_c^2 N_0 t^2 \\ \alpha &\sim 4\pi K_c^2 N_0 \frac{t^3}{3} \end{aligned}$$

soit :
$$\alpha \sim Bt^3$$

Ainsi deux régimes sont possibles :

- d'une part un régime où la nucléation est prépondérante, le degré d'avancement est proportionnel à la 4^{ème} puissance du temps au voisinage du début de la transformation,

- d'autre part un régime de croissance dont l'énergie d'activation est indépendante de la nucléation et où le degré d'avancement est proportionnel au cube du temps. Cette loi est caractéristique d'une croissance homogène dans les trois dimensions de l'espace. Dès que les interfaces issus des différents germes de départ interfèrent cette loi n'est plus valable. Des volumes de l'ancienne phase se trouvent isolés. Soumis à de fortes contraintes, leur transformation est ralentie, l'avancement de la réaction évoluant en fonction du temps à un degré inférieur.

Dans les chapitres qui suivent nous étudierons les transformations allotropiques II \rightleftharpoons I des chlorure et bromure d'ammonium à l'aide de la thermodynamométrie et la thermoconductimétrie. Les courbes cinétiques obtenues seront interprétées à la lumière de la théorie précédente.

VI - ETUDE THERMODILATOMETRIQUE DES CINETIQUES DE TRANSFORMATION.

L'appareillage utilisé a été décrit au chapitre IV. Des bâtonnets de poudre pressée, de façon homogène, constituent les échantillons d'étude.

VERNAY (tableau 1) a montré que les coefficients de dilatation obtenus par dilatométrie sont systématiquement plus grands que ceux obtenus par radio-cristallographie. Cette différence est interprétée par l'augmentation de la concentration des lacunes thermiques au cours de la montée de température. Il est cependant difficile de faire la part de l'évolution du volume de l'ensemble des petites sphères accolées qui constituent les bâtonnets de la dilatation due à l'apparition des défauts ponctuels.

De même il est nécessaire de faire l'hypothèse que les variations obtenues au dilatogramme ne dépendent que de l'évolution interne des sphères et non de la répartition des grains sphériques dans le volume apparent défini par le bâtonnet. Deux faits justifient cette affirmation :

- les dilatations répétées sur un même bâtonnet au cours d'un cycle de plusieurs transformations sont identiques les unes aux autres à 10% près ;
- la dilatation conséquente des transformations allotropiques observées est très importante.

Il est donc possible de conclure que la transformation des sphères élémentaires constitutives des bâtonnets est prédominante devant les phénomènes irréversibles de relaxation mécanique.

Il est à remarquer en outre que les réactions solide \rightleftharpoons solide présentent une difficulté particulière. L'expérimentateur n'est pas maître de leur déclenchement. Il est obligé d'amener son bâtonnet d'étude à la température de transformation en faisant évoluer la température lentement jusqu'à l'observation d'une discontinuité sur la courbe de dilatation enregistrée.

TABLEAU I

Composé	Phase	Radiocristallographie	Thermodilatométrie
NH ₄ BR	I	4,8 10 ⁻⁵ °C ⁻¹	5,6 10 ⁻⁵ °C ⁻¹
	II	6,0 10 ⁻⁵ °C ⁻¹	6,7 10 ⁻⁵ °C ⁻¹
NH ₄ Cl	I	3,2 10 ⁻⁵ °C ⁻¹	4,1 10 ⁻⁵ °C ⁻¹
	II	6,7 10 ⁻⁵ °C ⁻¹	6,95 10 ⁻⁵ °C ⁻¹

Les graphes 1, 2, 3, 4 montrent les courbes dilatométriques des transformations basse et haute températures des chlorure et bromure d'ammonium. Le degré d'avancement α est proportionnel à la variation relative de longueur du batonnet. Si $l(t)$ est la longueur du batonnet à l'instant t nous avons :

$$\alpha(t) = \frac{l(t) - l_0}{l_{\infty} - l_0}$$

l_0 et l_{∞} étant les longueurs aux instants 0 et infini.

A proximité de la température de transition, l'évolution du degré d'avancement est lente, la réaction semble s'arrêter avant son achèvement complet. Ce phénomène est aussi bien observable lors de la réaction directe II \rightarrow I que lors de la réaction inverse I \rightarrow II. Le tableau 2 donne les températures "critiques" où les transformations respectives peuvent commencer à être effectives. VERNAY remarque ces arrêts lors des transformations II - I du bromure et du chlorure d'ammonium. Ce phénomène est interprété par l'endothermicité de la réaction qui abaisse la température du solide, opérant ainsi une sorte de blocage de la transformation. Cette observation pouvant être faite aussi lors de la réaction inverse, l'explication de VERNAY ne peut pas être retenue. L'étude au microscopie de la transformation d'un monocristal montre que la réaction s'amorce en un point du cristal, en général à partir de la surface, pour se propager rapidement dans toute la masse. Le germe de départ paraît donc unique. On peut alors faire l'hypothèse qu'au voisinage de la température de transition la vitesse de germination est très lente. Seul un nombre limité de grains renferme des germes. Dans ceux-là la transformation est complète, les autres restent intacts expliquant

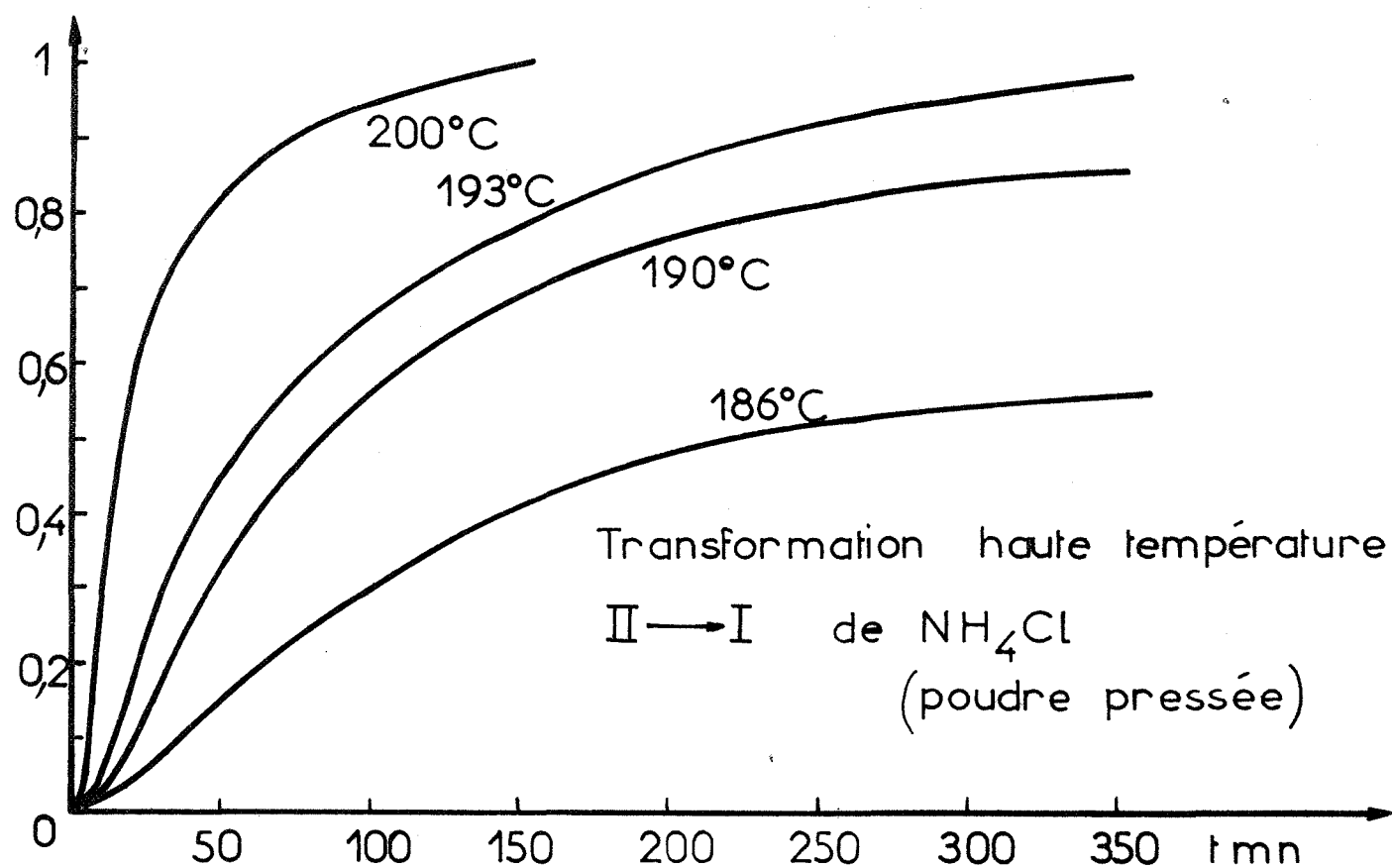


FIGURE 1

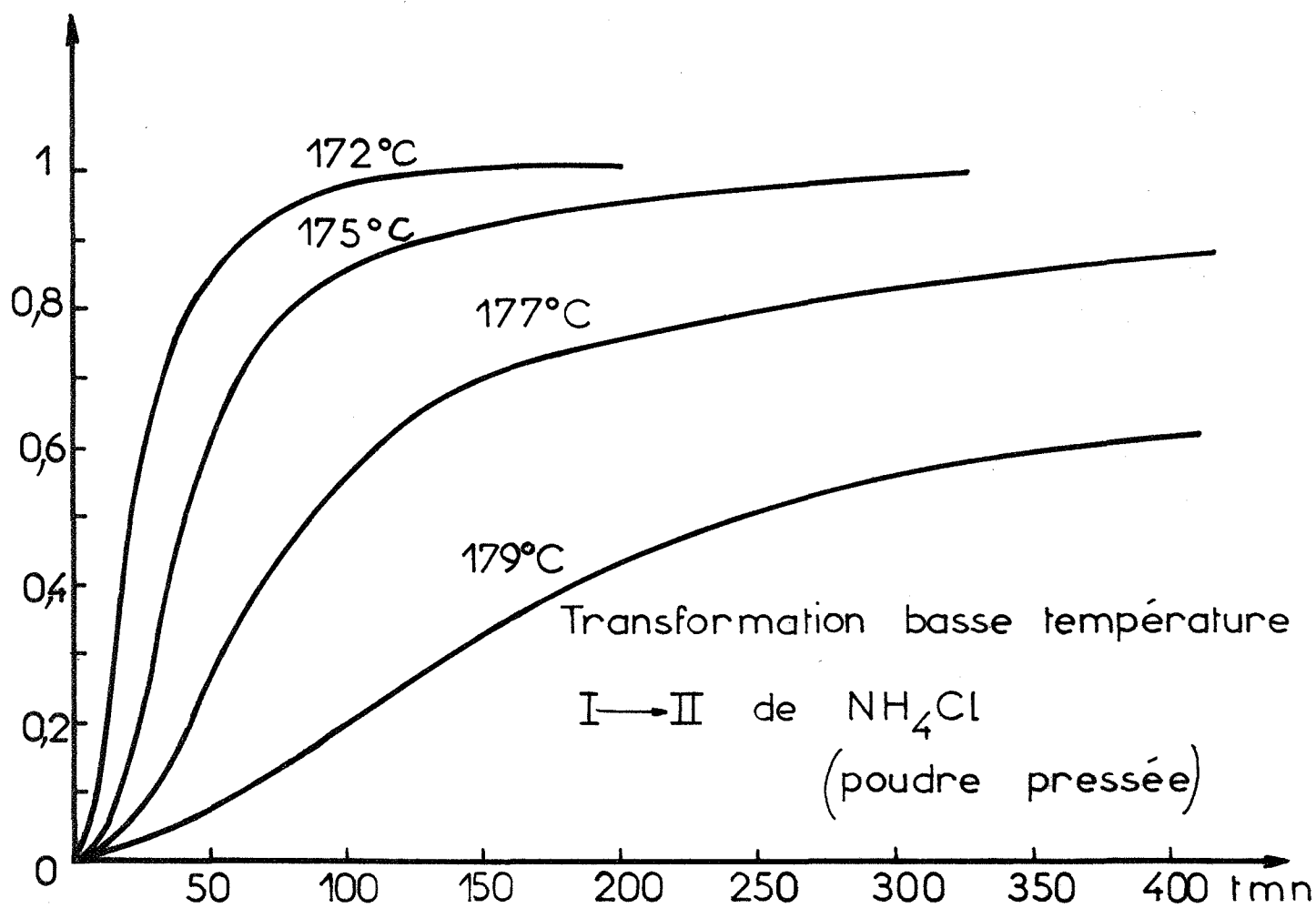


FIGURE 2

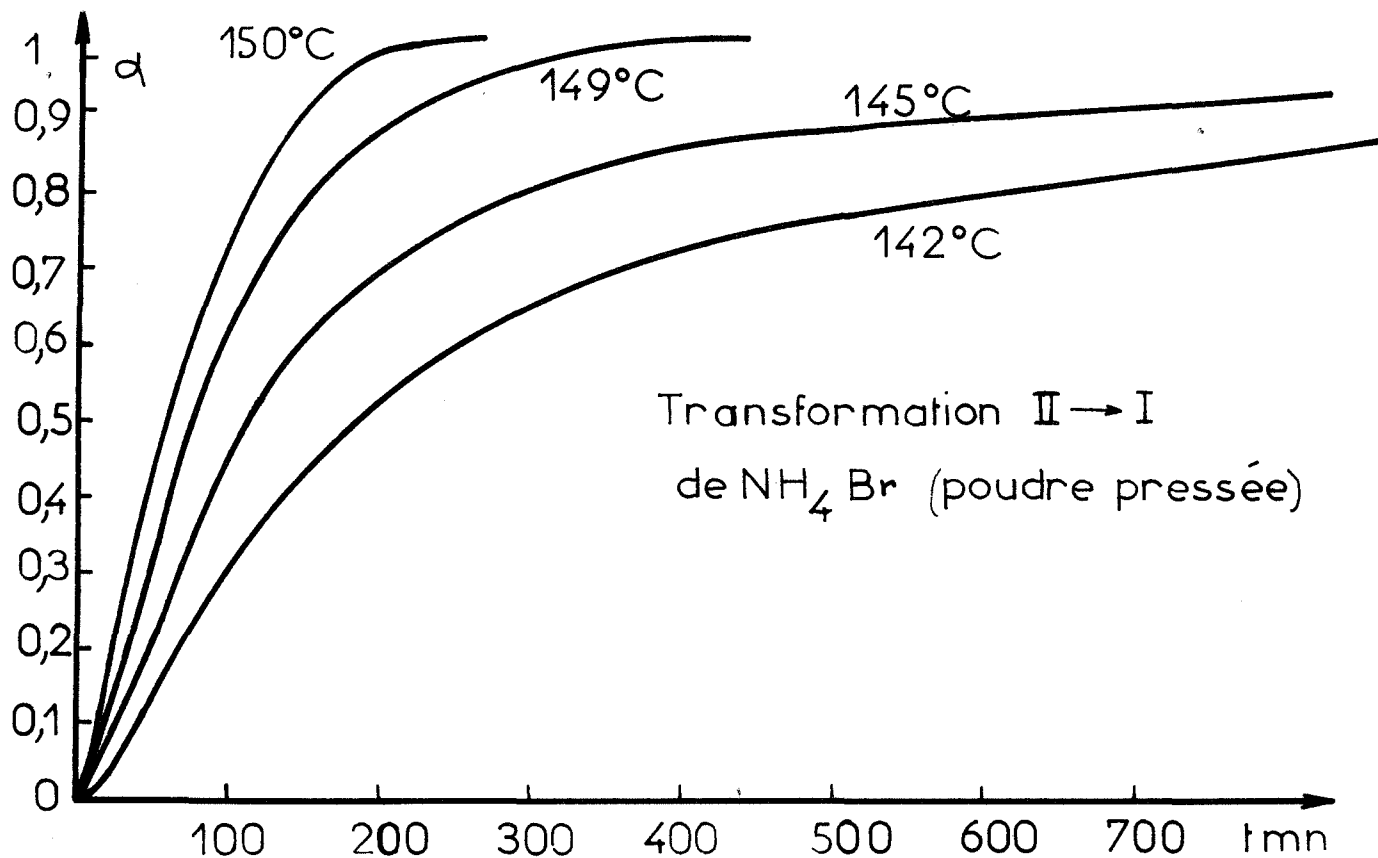


FIGURE 3

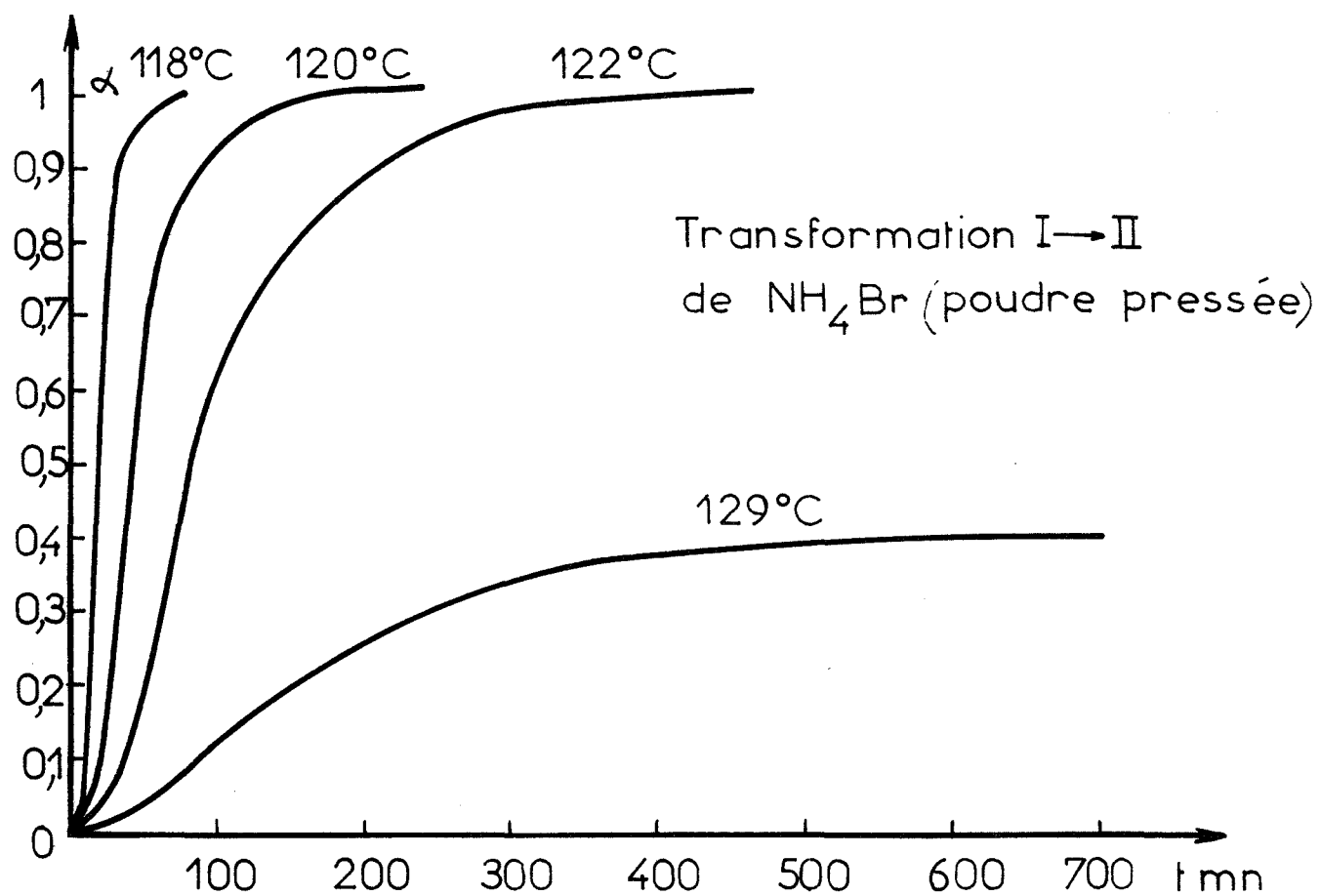


FIGURE 4

ainsi le blocage de la réaction globale à un degré d'avancement inférieur à 1.

En fin de réaction, l'évolution des réactions allotropiques devient lente. La relaxation des grains de solide à l'intérieur du batonnet perturbe la cinétique des transformations. En revanche, au début de réaction la dilatation due à la transition de phase est suffisamment importante pour justifier notre hypothèse de relaxation intergranulaire négligeable.

Les courbes 5, 7, 9, 11 donnent la loi de la vitesse $\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}$ en fonction du degré d'avancement $\alpha(t)$ pour différentes températures. Elles ne suivent pas la loi d'Arrhénius. Jusqu'à un degré d'avancement de 0,2 les énergies d'activation semblent croître pour ensuite devenir sensiblement constantes. Au-delà de 0,8, les énergies d'activation décroissent de nouveau (voir le tableau 2 et la figure 13).

Dans les réactions menant de la forme basse température à la forme haute température l'énergie d'activation apparente est sensiblement égale à 61 Kcal pour le bromure d'ammonium et à 75 Kcal pour le chlorure d'ammonium. Quant aux réactions inverses, leur déroulement diffère de celui des réactions directes. Les énergies d'activations passent par un maximum, leur ordre de grandeur est de 150 Kcal.

Le passage direct $II \rightarrow I$ nécessite des formes activées qui ne sont que des distorsions du réseau initial ; en revanche le passage inverse $I \rightarrow II$ paraît utiliser des énergies d'activation plus importantes. Il est fort plausible de penser que le réseau cubique face centrée est presque détruit avant de pouvoir reformer le réseau cubique simple. La réaction directe serait donc une réaction sans rupture de liaisons à interaction à courte distance ; elle serait du type dilatationnel. La réaction inverse se rapprocherait plutôt d'une réaction du type reconstructive.

Les graphes 6, 8, 10, 12 montrent l'allure des courbes donnant le logarithme du degré d'avancement en fonction du logarithme du temps. Elles présentent des faisceaux de droites parallèles dont les pentes sont rassemblées dans le tableau 2.

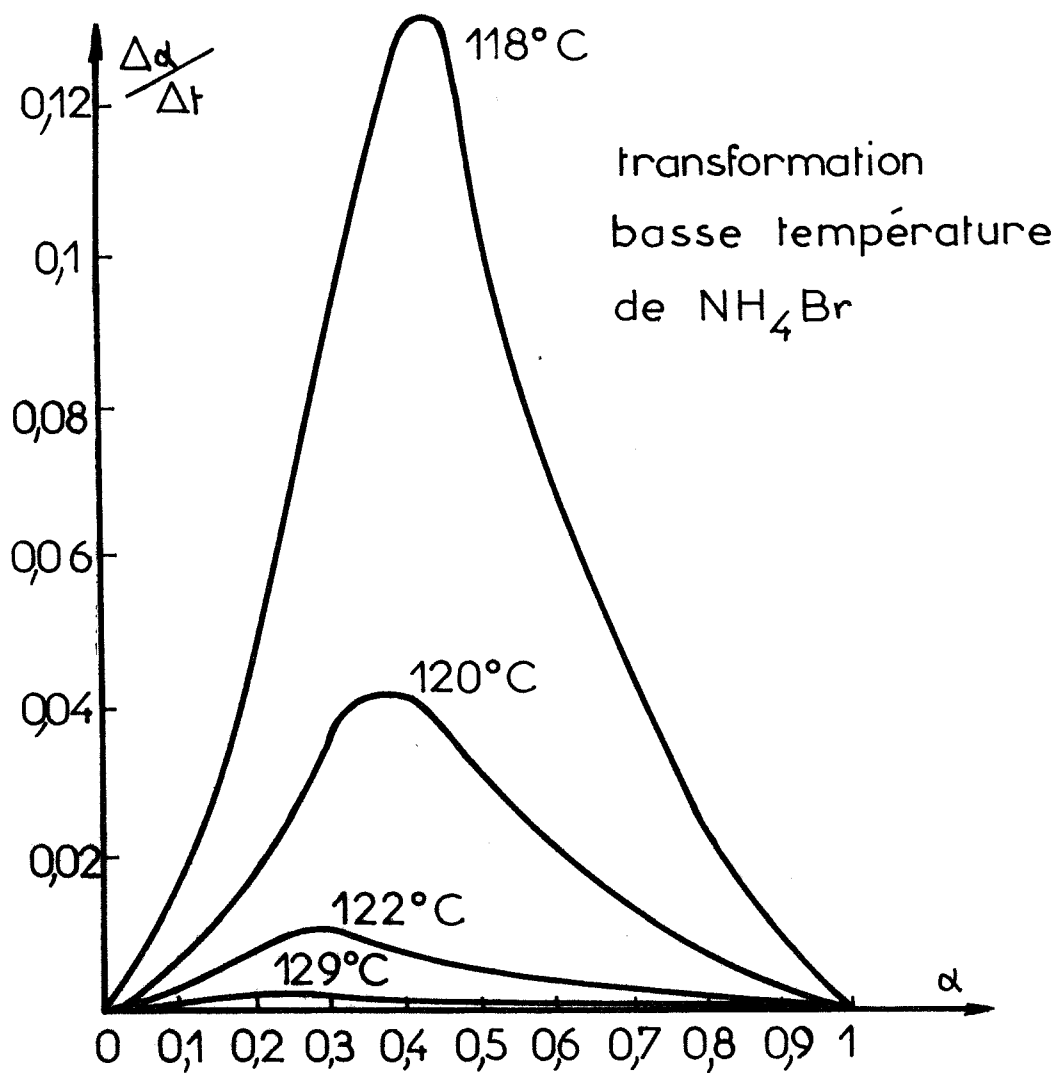


FIGURE 5

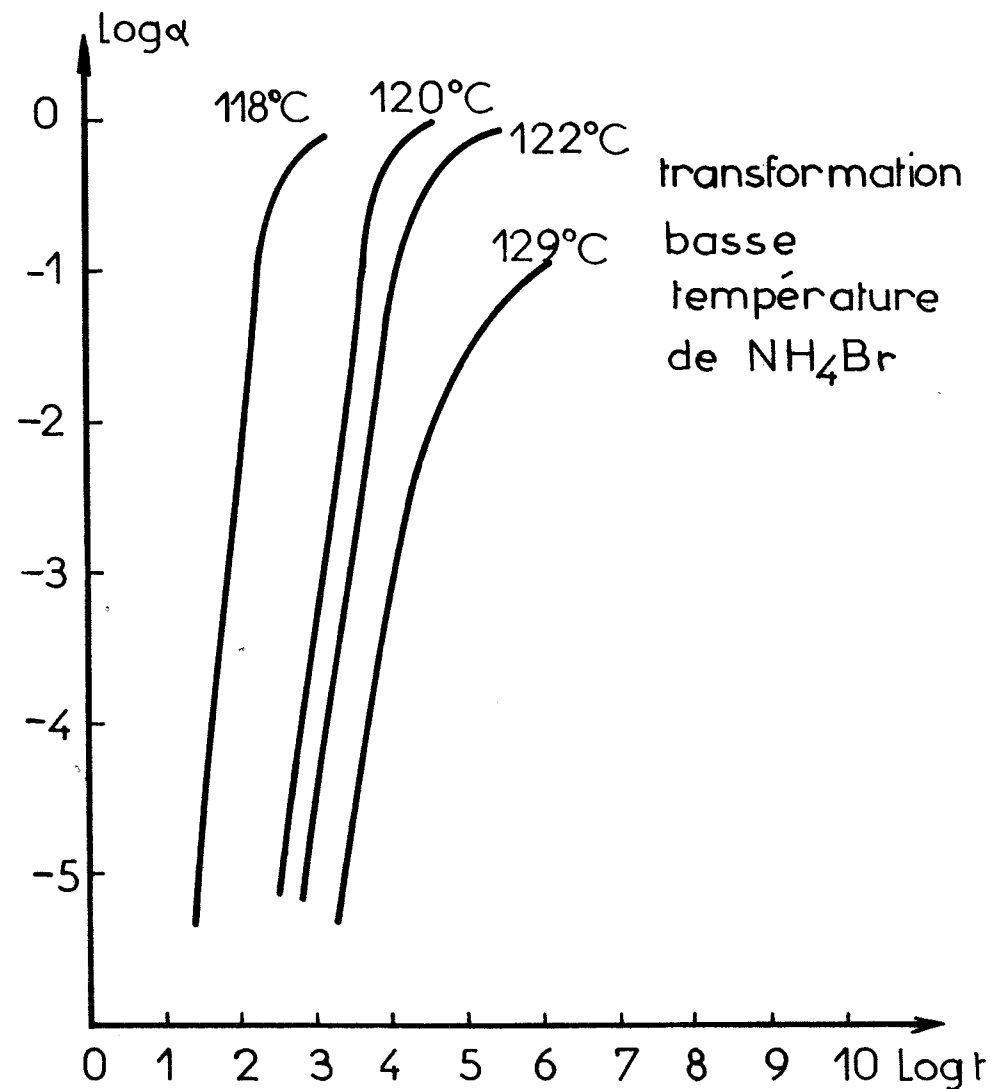


FIGURE 6

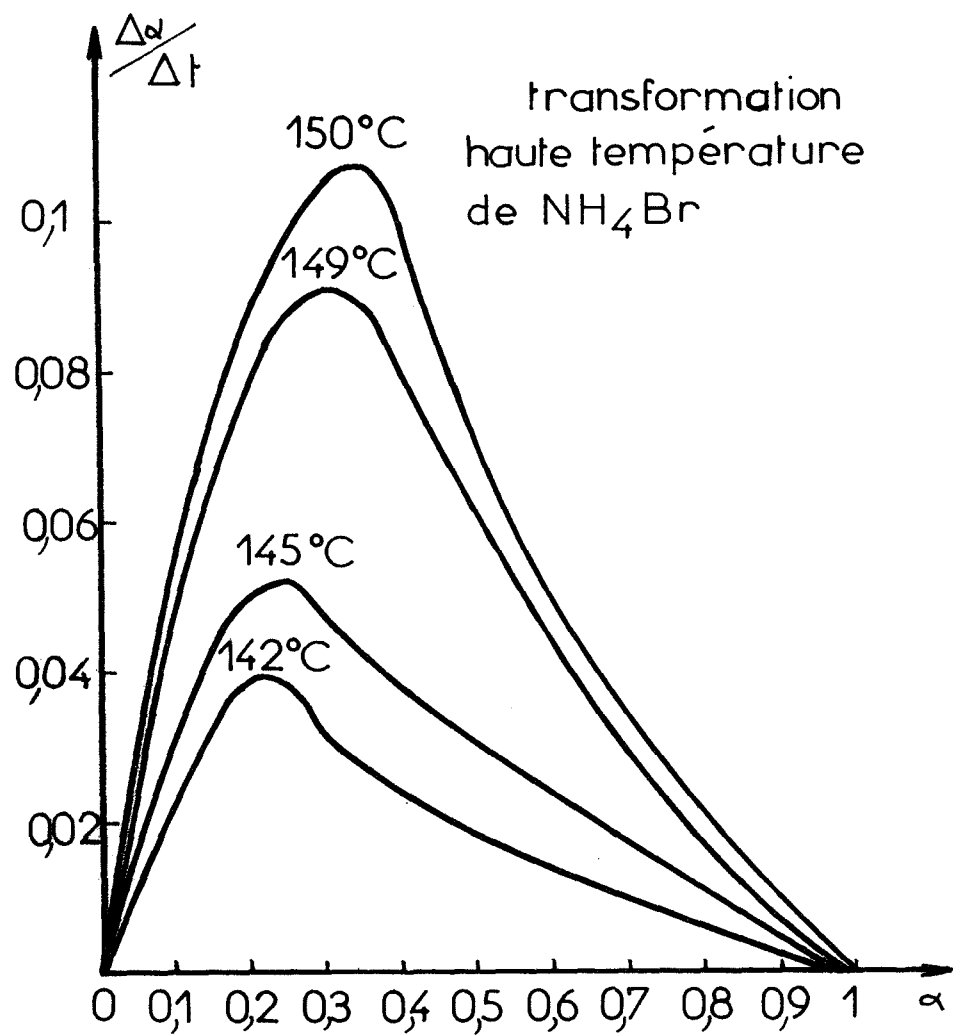


FIGURE 7

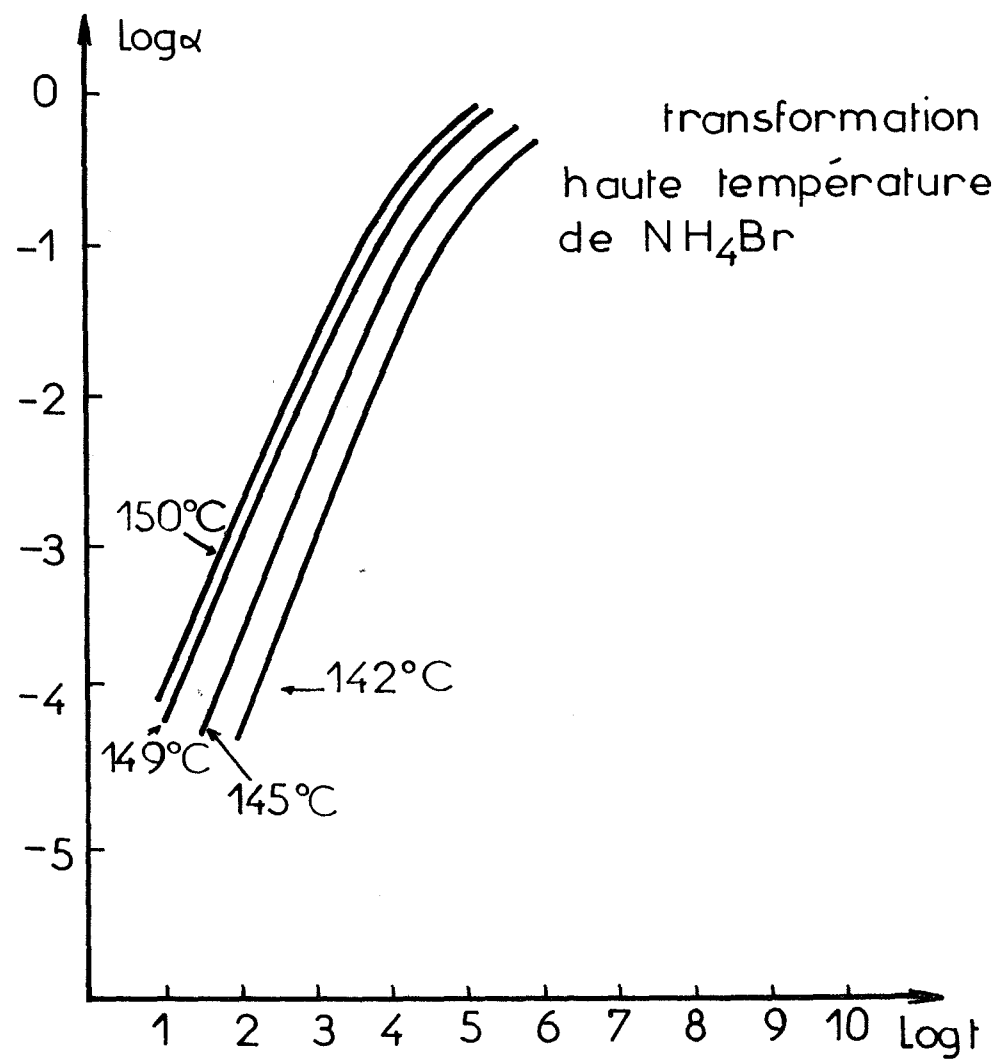


FIGURE 8

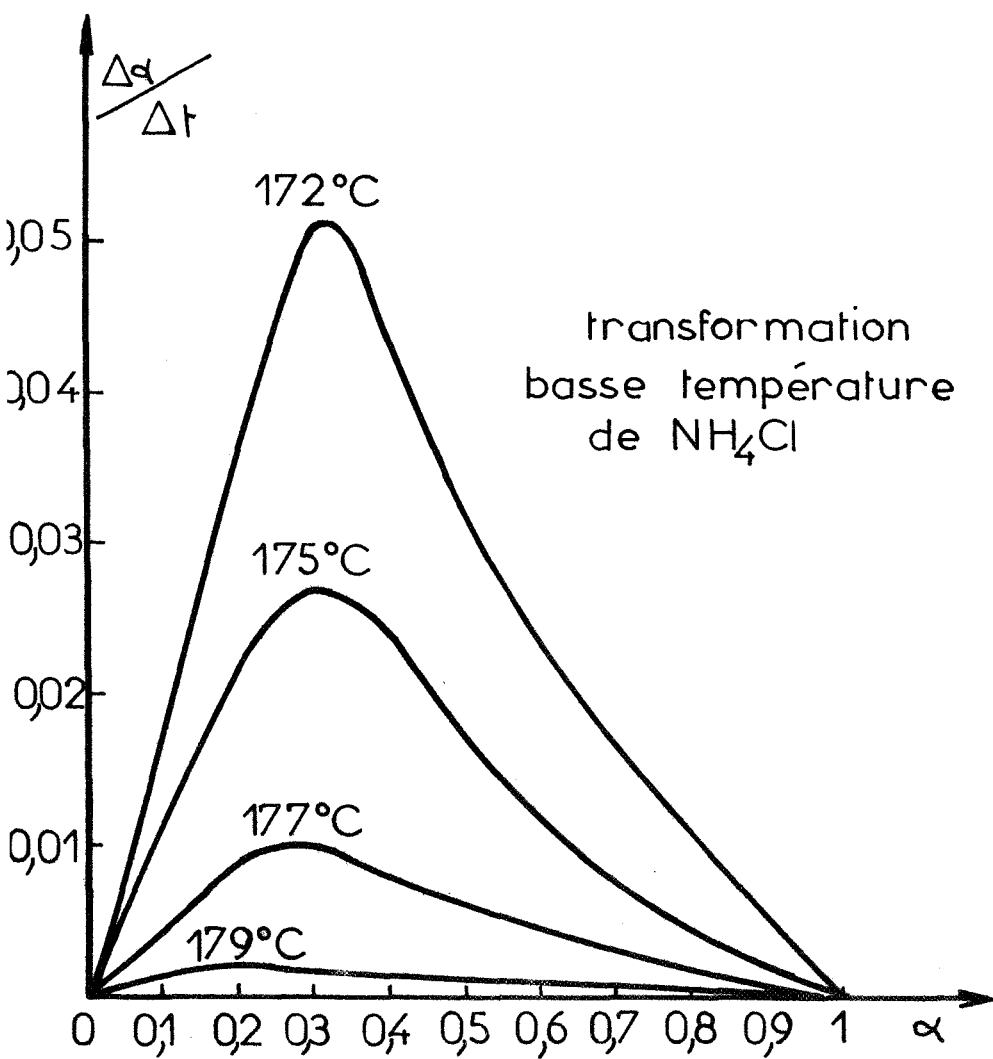


FIGURE 9

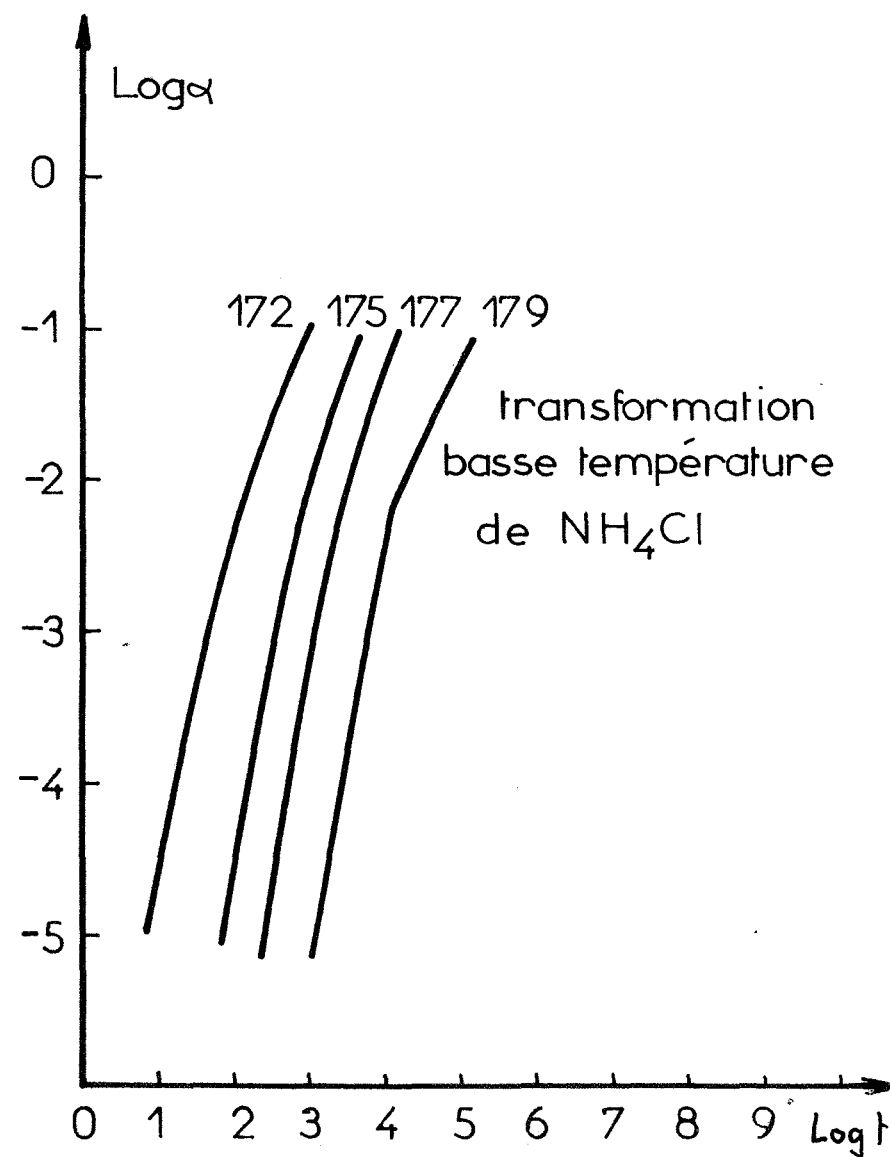


FIGURE 10

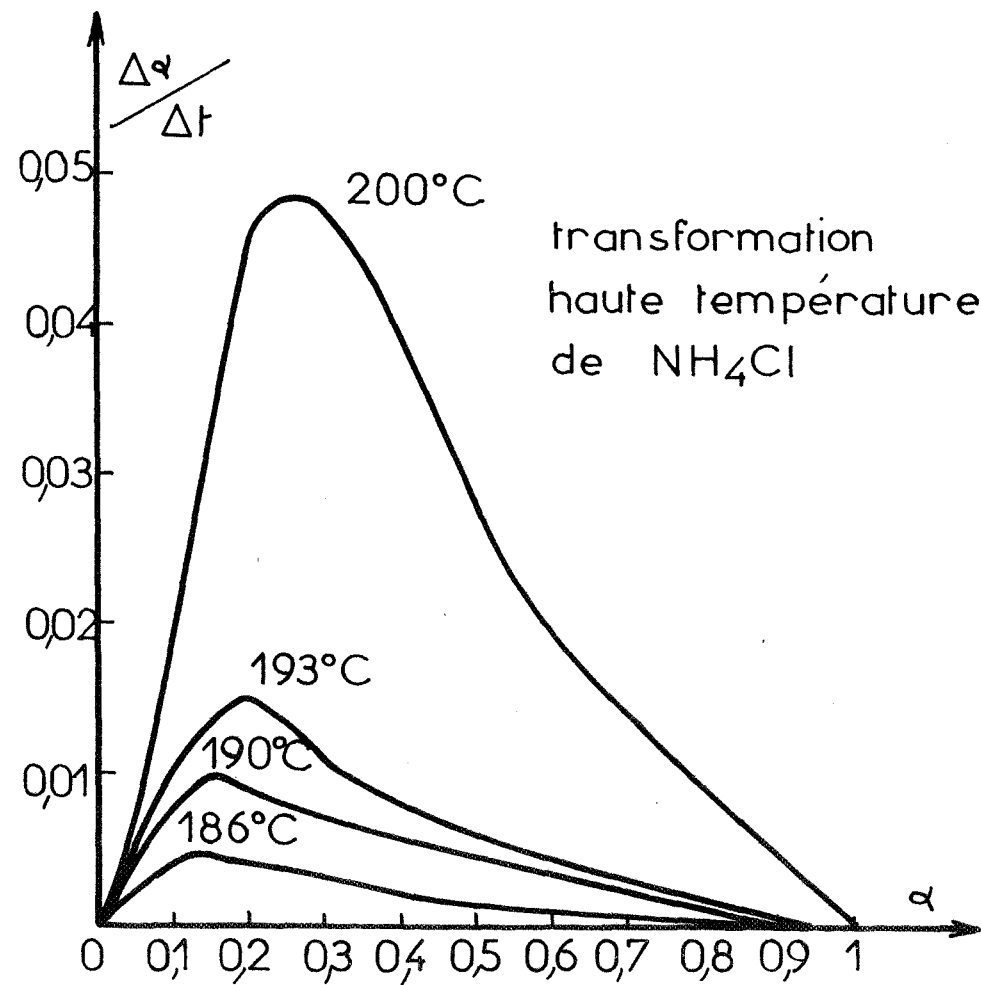


FIGURE 11

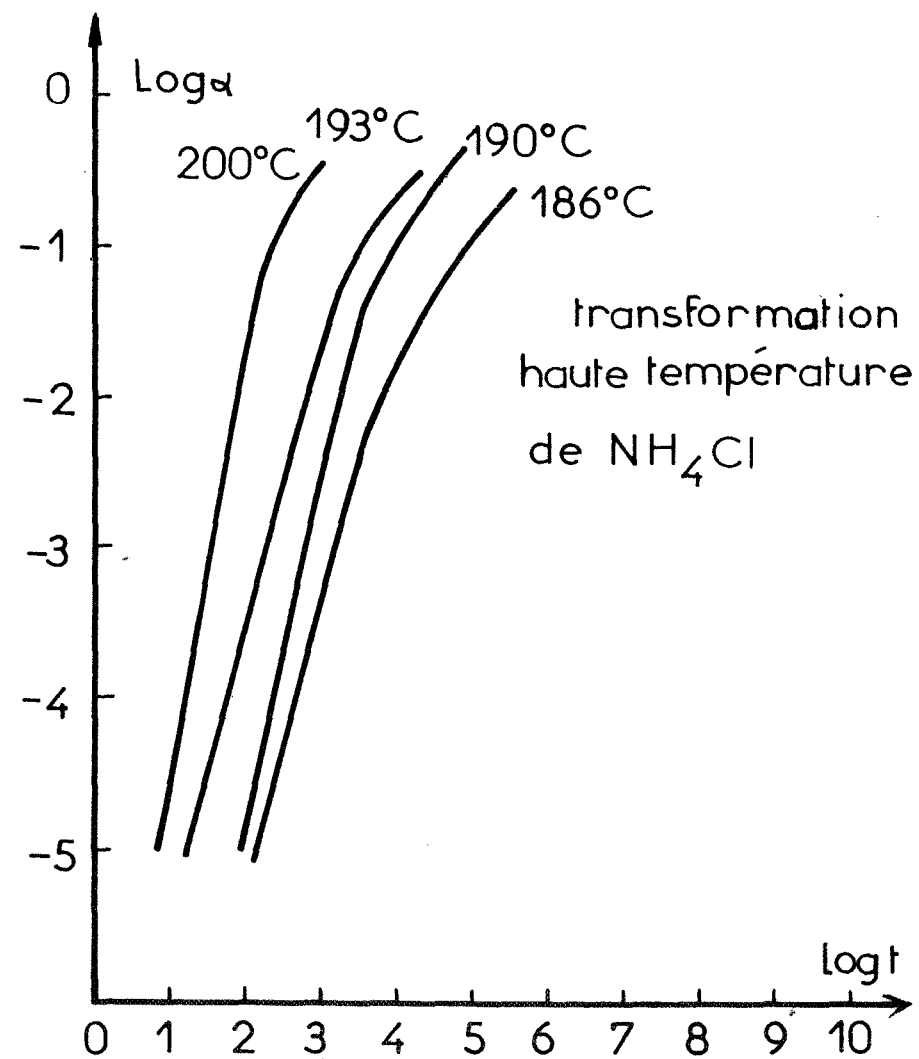


FIGURE 12

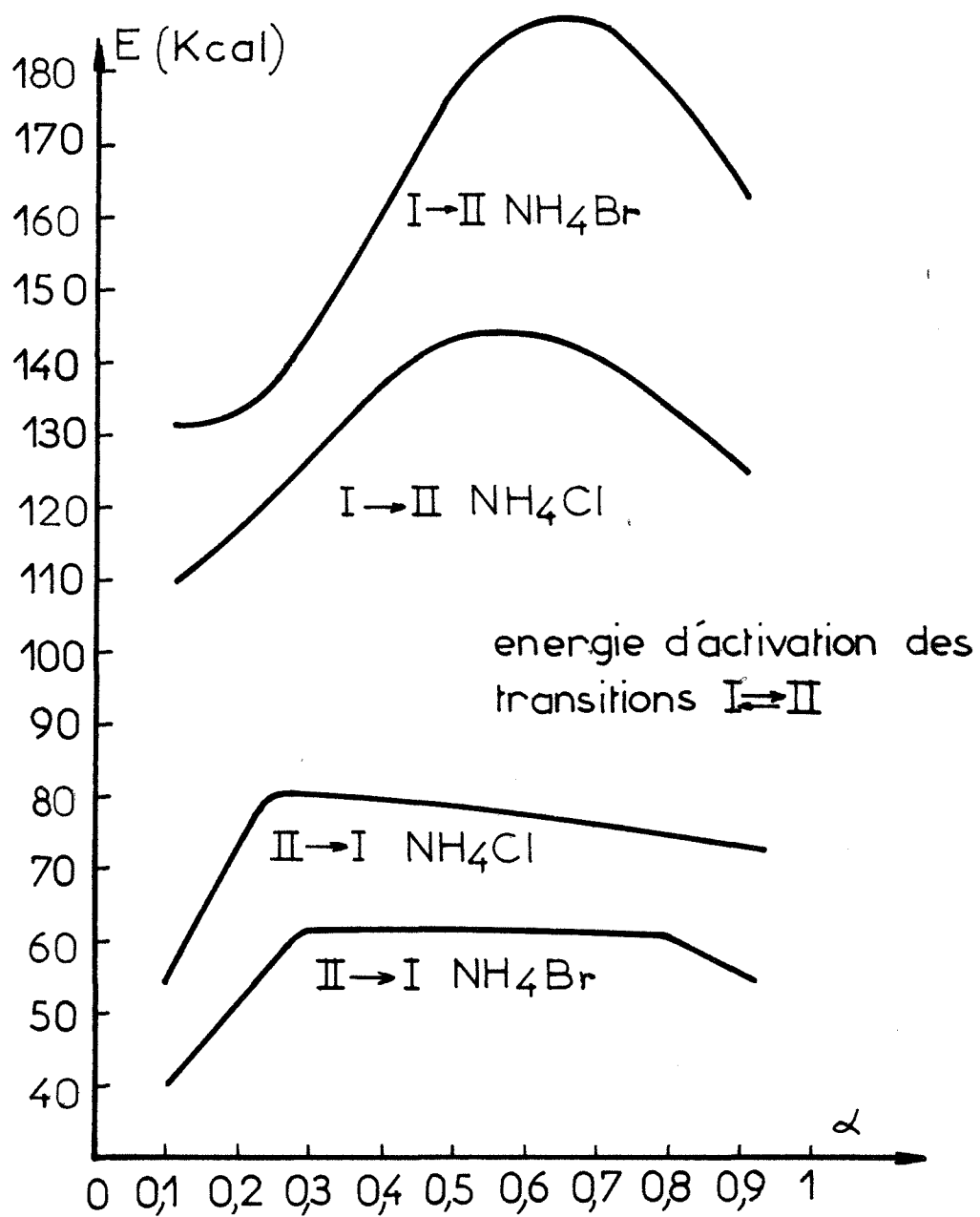


FIGURE 13

TABLEAU II

Composé	Chlorure d'ammonium		Bromure d'ammonium	
Transformation	I → II	II → I	I → II	II → I
Température de début de transition	178° C	185° C	129° C	140° C
Energie d'activation en Kcal				
α = 0,1	110	55	130	41
α = 0,2	115	76	132	53
α = 0,3	130	81	145	64
α = 0,5	144	79	180	62
α = 0,8	132	74	188	60
Pente Δ Log α / Δ Log t	2,90	2,5	3,5	1,25

Pour les réactions I → II les pentes sont respectivement 3,5 et 2,9 dans les cas du bromure et du chlorure d'ammonium. Les réactions inverses sont moins pentues. Les réactions II → I, ayant lieu à des températures plus élevées que les réactions I → II, sont plus complètes ; les formes haute température ne contiennent plus de germes de la forme basse température. Les réactions I → II ont donc des évolutions qui se rapprochent bien de la théorie avancée au début du chapitre. En revanche, à basse température les transformations sont effectuées à des vitesses plus faibles, il reste au sein du solide des germes des formes haute température qui se mettront à croître dès que la température atteindra les points de transition II → I. La germination n'intervenant pas en début de réaction, la pente est plus faible.

VII - CONCLUSION

Nous avons constaté que les transformations allotropiques des chlorure et bromure d'ammonium ne suivent pas la loi d'Arrhenius. La phase de germination de la nouvelle structure est apparemment si rapide qu'elle est difficilement discernable. La variation du degré d'avancement en fonction de la 3^{ème} puissance du temps montre que le phénomène de croissance impose sa cinétique.

Cependant l'analogie entre les deux transformations inverse et directe s'arrête à l'allure générale des courbes cinétiques. Il est en effet remarquable de noter que les mécanismes sont de nature différente. Le passage de la forme basse température à la forme haute température est progressif, sans rupture réelle des liaisons interioniques, il semble du type réactionnel. La transformation inverse, en revanche, détruit d'abord le réseau initial au niveau de l'interface où elle a lieu avant de reconstruire la nouvelle phase. Il en résulte qu'à ces deux types de réactions correspondent des chemins énergétiques dont les points de départ différents sont caractérisés par des températures auxquelles les vitesses de transformation deviennent sensiblement différentes.

- CONCLUSION GENERALE -



La première partie de nos travaux s'intéresse principalement au potentiel interréticulaire des réseaux cubiques simples du type CsCl.

En considérant chaque ion et les huit liaisons qui l'entourent il est possible de calculer simplement et directement l'énergie électrostatique d'un réseau cubique simple. "L'algorithme de coordination" trouvé permet non seulement de calculer la valeur de la constante de Madelung mais il donne aussi un intervalle d'erreur très étroit. Notre méthode s'applique efficacement aux autres structures comme celles de la fluorine, de la blende et de la cuprite. Les valeurs trouvées sont rassemblées dans le tableau I en annexe.

En outre nous avons montré qu'il n'est pas besoin d'introduire l'énergie correspondant aux forces de Van der Waals pour obtenir une valeur de l'énergie de cohésion cohérente avec les résultats expérimentaux. Le tableau II donne les valeurs calculées pour les chlorures de césium et d'ammonium et le bromure d'ammonium à la température de la transformation allotropique.

Des petits déplacements des ions autour de leur site d'équilibre entraînent des variations d'énergie. Ainsi chaque ion se trouve emprisonné dans un puits de potentiel aux rebords plus abrupts dans le cas du réseau du type NaCl que dans celui du réseau du type CsCl. a étant le paramètre de la maille, l'hypothèse d'harmonicité pour un ion est vérifiée jusqu'à des distances respectives de $0,075 a$ et $0,15 a$ respectivement pour les structures du type NaCl et CsCl. Le tableau III donne les constantes de force calculées.

Enfin, l'introduction des forces de polarisation a permis de calculer les énergies de formation des défauts de Schottky dans les solides cubiques simples. Le tableau IV rassemble les valeurs trouvées. La formation d'une lacune dans un réseau du type CsCl entraîne une importante dilatation du réseau au niveau des plus proches voisins dont les déplacements sont fortement anharmoniques. Les seconds plus proches voisins se rapprochant vers le centre de la lacune, la configuration générale tend à former une cavité sphérique.

La deuxième partie étudie le rôle des lacunes dans la conduction du chlorure et du bromure d'ammonium.

L'étude énergétique des interactions des ions halogénures et ammonium sur un proton montre qu'il est possible d'imaginer un mécanisme de décomposition en défauts "ammoniac" et "halogénure d'hydrogène" à l'intérieur du solide par

transfert protonique. Les variations d'enthalpie sont de 23,3 kcal et 32,1 kcal respectivement pour les chlorure et bromure d'ammonium.

Un mécanisme de conduction peut en être déduit. La "décomposition interne" au voisinage d'une lacune favorise la migration de celle-ci à l'intérieur du réseau ; le phénomène est symétrique pour les lacunes anioniques et cationiques.

Enfin notre étude sur les chlorure et bromure d'ammonium se termine par une analyse thermodynamométrique des cinétiques de leurs transformations allotropiques au-dessus de la température ambiante. Nous en déduisons les conclusions suivantes :

- le phénomène de croissance est prépondérant dans la cinétique ;
- la transformation de la forme basse température vers la forme haute température diffère de la transformation inverse ; la première peut être considérée comme une transition du type dilatationnelle ; la seconde, d'énergie d'activation bien supérieure, se rapproche beaucoup plus d'une transformation allotropique du type restructuratif.

Le mécanisme de conduction proposé est basé sur l'hypothèse de contributions identiques des lacunes anioniques et cationiques à la conduction. Or la présence d'une lacune cationique négative attire les charges protoniques pour les détacher des ions ammoniums voisins. Le rôle symétrique des lacunes cationiques et anioniques exige qu'un proton rendu libre est piégé par un ion chlore voisin et non pas par la lacune elle-même.

Cependant Kröger révèle l'existence d'une faible contribution protonique à la conduction. Cette diffusion protonique doit se faire par lacunes cationiques interposées. La comparaison des énergies des associations de défauts "ammoniac", "chlorure et hydrogène" et lacune d'une part et de défauts "ammoniac" et lacune ayant piégé un proton d'autre part donnerait une idée des contributions cationiques et protoniques relatives à la conduction. Ce deuxième mécanisme ne peut pas être important sinon il faudrait expliquer la contribution anionique équivalente à la contribution cationique. L'étude énergétique de ces associations de défauts ponctuels devrait constituer un prolongement logique à notre travail. Elle apporterait une lumière nouvelle sur ces processus quasi chimiques en phase cristalline où les mécanismes élémentaires mettent simultanément en jeu trois types de défauts.

ANNEXE

TABLEAU I - CONSTANTES DE MADELUNG

Structures	Const. de Madelung	Erreur absolue
NaCl	1,747564	$\pm 10^{-6}$
CsCl	2,03536	$\pm 2 \cdot 10^{-5}$
Blende	3,78292	$\pm 6 \cdot 10^{-5}$
Fluorine	11,6365	$\pm 2 \cdot 10^{-4}$
Cuprite	10,259	$\pm 3 \cdot 10^{-3}$

TABLEAU II - ENERGIE DE COHESION W

Composés	NH ₄ Br		NH ₄ Cl		CsCl		NaCl
Phase	α	β	α	β	α	β	
W kcal	151	152	155	167	145	149	183

α structure cubique simple

β structure cubique faces centrées.

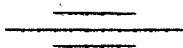
TABLEAU III - CONSTANTES DE FORCE DES LIAISONS INTERIONIQUES

Composés	NH ₄ Br(α)	NH ₄ Cl(α)	CsCl(α)	NaCl
f dynes/cm $\times 10^{-4}$	2,58	2,79	2,44	3,6

TABLEAU IV - ENERGIE DE FORMATION DE DEFATS DE SCHÖTTKY W_s

Composés	CsCl (α)	NH ₄ Br (α)	NH ₄ Cl (α)
W _s eV	1,05	1,7	1,97

- BIBLIOGRAPHIE -



- (1) MADELUNG E. - *Z. Phys.* - 19, 1918 - 524.
- (2) NIJBOER F.W., DEWETTE B.R.A. - *Physica* - 23, 1957, 309.
- (3) EWALD P.P. - *Ann. Phys.* - 64, 1921, 253.
- (4) BERTAUT F. - *J. de Phys. et le Radium* - 13, 1952, 499.
- (5) BERTAUT F. - *Phys. Rev.* - 1953, 91, 415.
- (6) KANAMORI J., MORIYA T., MOTIZUKI K., NAGAMIYA T. - *J. of Phys. Soc. of Jap.* - 10(2), 1955, 93.
- (7) HARRIS F.E., MONKHORST H.J. - *Chem. Phys.* - 4(4), 1969, 181.
- (8) HARRIS F.E., MONKHORST H.J. - *J. Chem. Phys.* - 52, 1970, 4310.
- (9) VAN GOOL W., PIKEN A.G. - *J. of Mat. Sc.* - 4, 1969, 95.
- (10) FRANK F.C., *Phil. Mag.* - 41, 1950, 1287.
- (11) HOJENDAHL K. - *Math. Phys. Medd.* - 16, 1938, 133-154.
- (12) BRIDGEMAN W.B. - *J. Chem. Educ.* - 46(9), 1969, 592-93.
- (13) BOEYENS J.C.A., GAFNER G. - *Acta Cryst.* - A 25, 1969, 411.
- (14) EVJEN H.M. - *Phys. Rev.* - 39, 1932, 675-687.
- (15) GURNEY IDC - *Phys. Rev.* - 90, 1953, 317-318.
- (16) DAHL J.P. - *J. Phys. Chem. Solids* - 26, 1965, 33-40.
- (17) ROY S.K. - *Canad. J. Phys.* - 32, 1954, 509.
- (18) TOSI M.P. - *Solid State Phys.* - 16, 1964, 1.
- (19) WADDINGTON T.C. - *Adv. Inorg. Radiochem.* - 1, 1959, 157.
- (20) BORN M., HUANG K. - *Dynamical Theory of Crystal Lattice* - Oxford University Press, London, 1954.
- (21) SEITZ F. - *Théorie Moderne des Solides* - Masson, Paris, 1949, p.86.
- (22) BORN M., HUANG K. - *Dynamical Theory of Crystal Lattices* - Oxford Clarendon, 1962.
- (23) BORN M., MAYER J.E. - *Zeit. für Phys.* - 15, 1932, 1.
- (24) MAYER J.E. - *J. of Chem. Phys.* - 1, 1933, 270-279.
- (25) WASASTJERNA J.A. - *Phil. Trans. - Série A* 237, 1938, 105-133.
- (26) BLEICK W.E. - *J. of Chem. Phys.* - 2, 1934, 160-163.

- (27) SEITZ F. - *Théorie Moderne des Solides* - Masson, Paris, 1949, p.102.
- (28) VETCHINKIN S.I., PSENICHNOV E.A., SOKOLOV N.D. - *Zh. Fiz. Khim.* - 33, 1959, 126.
- (29) MAY A. - *Phys. Rev.* - 52, 1937, 339-347.
- (30) MURTHY C.S.N., MURTI YVGS - *J. Phys. Chem. Solids* - 31, 1970, 1485-1490.
- (31) BASU A.N., SENGUPTA S. - *Phys. Stat. Sol.* - 29, 1938, 367- 375.
- (32) MONTANER A., GALTIER M. - *C.R. Acad. Sc. Paris* - 268, 1969, 1190 série B.
- (33) D'après (30).
- (34) BOSWARVA I.M., LIDIARD A.B. - *The energy of formation of Schottky defects in ionic crystals* - T.P.232, 1969, *Physics Division, Building 8.9., A.E.R.E., Harivell, Didcot, Berks.*
- (35) TOSI M.P. - *Sol. St. Phys.* - 16, 1964, 1-120.
- (36) MOTT N.F., GURNEY R.W. - *Electronic processes in ionic crystals* - Dever Publications, I.N.C. New York, p.279.
- (37) FOWLER M.A., GUGGENHEIM E.A. - *Statistical Thermodynamics* - Cambridge at the University Press, p.152.
- (38) *International Critical Tables* - Mc Graw-Hill Book - T.V., p.261.
- (39) MITRA S.S., JOSHI S.K. - *Physica* - 26, 1960, 284.
- (40) LOMBARDI E., JANSEN L., RITTER R. - *Phys. Rev.* - 185(3), 1969, 1156-1158.
- (41) ROY D., BASU A.N., SENGUPTA S. - *Phys. Stat. Sol.* - 35, 1969, 449.
- (42) SHARMA M.N. - *J. Chem. Phys.* - 52, 1970, 3846.
- (43) GUINIER A. - *Théorie et technique de la radiocristallographie* - Dunod Paris 1964, p.234.
- (44) D'après MOTT N.F., GURNEY R.W. - *Electronic Processes in Ionic Crystals* - Dover Publications, INC. (New York), p.57.
- (45) MOTT N.F., LITTLETON M.J. - *Trans Faraday. Soc.* - 34, 1938, 485-506.
- (46) PANTALONI J., BIZOUARD M., GAUNE P. - *C.R. Acad. Sc. Paris* - t.268, 1969, 1028 série B.
- (47) RAO K.J., RAO C.N.R. - *Phys. Stat. Sol.* - 28, 1968, 157.
- (48) PATHAK P.D., VASAVADA N.D. - *J. Phys. D : Appl. Phys.* - 3, 1970, 1767-1769.
- (49) MULLEN J.G. - *Phys. Rev.* - 143(2), 1966, 658-662.
- (50) TESMAN J.R., KAHN A.H., SHOCKLEY W. - *Phys. Rev.* - 92(4), 1953, 890-895.

- (51) MORLIN Z. - *Acta Phys. Sc. Hung.* - 21(2), 1966, 137-147.
- (52) FULLER R.G., PATTEN F.W. - *J. of Phys. and Chem. of Solids* - 31(7), 1970, 1539-1545.
- (53) HERRINGTON T.M., STAVELEY L.A.K. - *J. Phys. Chem. Solids* - 25, 1964, 921-930.
- (54) BLANC D., FORT E., LACOSTE E., LAGASSE J. - *C.R. Acad. Sc.* - 248, 1959, 2984.
- (55) GRUNDIG H. - *Zeits. für Phys.* - 182, 1965, 477-486.
- (56) JAIN S., PARASHAR D.C. - *J. Phys. Chem. (Solid St. Phys.)* - 2(8), 1969, 167-174.
- (57) ETZEL H.W., MAURER R.J. - *J. Chem. Phys.* - 18, 1950, 1003-1007.
- (58) HOSHINO H., YAMAZAKI M., NAKAMURA Y., SHIMOJI M. - *J. of Phys. Soc. of Japan* - 26(6), 1969, 1422-26.
- (59) SPENCER O.S., PLINT C.A. - *J. of Appl. Phys.* - 40(1), 1969, 168.
- (60) BIZOUARD M., CERISIER P., B. DE GASQUET - *Revue G^{le} de l'Electricité* - 77, 1968, 697-701.
- (61) MAY J.F. - *Thèse, Université de Lyon* - 1967.
- (62) BAUER C.F., WHITMORE P.H. - *Phys. Stat. Sol.* - 37, 1970, 585.
- (63) CHATAIN D., LACABANNE C. - *C.R. Acad. Sc., série AB* - 267 (B 15), 1968, 723-726.
- (64) OGAWA T. - *J. of Appl. Phys.* - 32(4), 1961, 583-595.
- (65) *Methods of Experimental Physics* - Vol.6, partie B, *Solid State Physics*, Academic Press, New York, 1959.
- (66) CRISTEA - *J. of Phys.* - 3, 1970, 239.
- (67) RUD Y.V., SANIN K.V. - *J. of Phys.* - 5, 1969, 182-840.
- (68) KING E. - *J. of Sc. Instr.* - 2(2), 1969, 59-61.
- (69) JACOBS P.W.N. - *J. of Sc. Instr.* - 30, 1953, 204-207.
- (70) BROWN N., HOODLESS I.M. - *J. Phys. Chem. Solids* - 28, 1967, 2297.
- (71) VERNAY A.M. - *Thèse 3^{ème} cycle* - Université de Lyon - 119 - 1972.
- (72) KROGER F.A. - *J. of Chem. Phys.* - 1969, 51(9), 4025-4039.
- (73) HERRINGTON T.M., STAVELEY L.A.K. - *J. of Chem. Sol.* - 1964, 25, 921-930.
- (74) FULLER R.G., PATTEN F.W. - *J. of Chem. Sol.* - 1970, 31, 1539-1545.
- (75) BESSON J. - *J. of Chem. Phys.* - 1965, 62, 937.
- (76) PAULING L. - *Phys. Rev.* - 1930, 30, 430-433.

- (77) LEVY H.A., PETERSON S.W. - *J. Am. Chem. Soc.* - 1953, 75, 1536.
- (78) COUTURE-MATHIEU L., MATHIEU J.P. - *J. Chem. Phys.* - 1952, 49, 226.
- (79) NAGAMIYA T. - *Proc. Phys. Math. Soc. Japan* - 1942, 24, 137.
- (80) DURIG J.R., ANTION D.S. - *J. Chem. Phys.* - 1969, 51(9), 3639-3647.
- (81) Voir par exemple : *La spectroscopie infrarouge et les grandeurs moléculaires* - Editions de la revue d'Optique Théorique et Instrumentale - Paris (15^{ème}), 1958.
- (82) Notations prises dans le volume de G. HERZ BERG - *Molecular Spectra and Molecular Structure. II Infrared and Raman Spectra of polyatomic Molecules* - D. VAN NOSTRAND COMPANY, INC., PRINCETON, New Jersey.
- (83) SCHEFFER FEC - *Proc. Akad. Amsterdam* - 1916, 18, 446.
- (84) BRIDGMAN P.W. - *Proc. Amer. Acad.* - 1916, 52, 90.
- (85) HOVI V. - *Radiat. Eff.* - 1970, 4 C-2, 67.
- (86) MAURAS H. - *C.R. Acad. Sci.*, 1971, 272-C, 973.
- (87) HACHMEISTER V.K. - *Z. Anorg. Chem.* - 1919, 109, 145.
- (88) POYHONEN J., MANSIKKA K. - *J. Amer. Chem. Soc.* - 1919, 41, 1961.
- (89) PERRY C.H., LOWNDES R.P. - *J. Chem. Phys.* - 1969, 51, 3648.
- (90) RAO K.J., RAO C.N.R. - *J. Mater. Sci.* - 1966, 1(3), 238.
- (91) RAO C.N.R., RAO K.J. - *Prog. Sol. State Chem.* - 1967, 4, 131.
- (92) BESSET B., SOUSTELLE M. - *Colloque Radiocristallographique "C.G.R." - Montpellier, Mars 1969.*
- (93) BESSET B., SOUSTELLE M. - *Bull. Soc. Chim.* - 1969, 5, 1448.
- (94) POYHONEN J. - *Ann. Acad. Sci. Fenn.* - 1960, AVI 58.
- (95) GARDNER W.E. - *Chemistry of the solid state* - Butterworths scientific publications, London - 1965.
- (96) EROFEIEV B.V. - *Phys. Chem.* - 1946, 11(6), 511-514.
-

VU

Grenoble, le

La Président de la thèse

VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

Le Président de l'Institut
National Polytechnique

Le Président de l'Université
Scientifique et Médicale

